N° d'ordre : 167

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

Jacques LONG

Licencié ès-Sciences

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉLABORATION ET DES PROPRIÉTÉS DU BIOXYDE DE TITANE EN PARTICULES SPHÉRIQUES HOMODISPERSÉES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 18 Avril 1964 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE — Président

C. EYRAUD, S. TEICHNER — Examinateurs

N° d'ordre : 167

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

Jacques LONG

Licencié ès-Sciences
Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉLABORATION ET DES PROPRIÉTÉS DU BIOXYDE DE TITANE EN PARTICULES SPHÉRIQUES HOMODISPERSÉES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 18 Avril 1964 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE — Président

C. EYRAUD
S. TEICHNER — Examinateurs

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK LEIDEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553421_0006

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie Organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologique
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie Organique
TEICHNER	Chimie Industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique

MM.	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
	FRAISSE	Mathématiques
	LUBET	Physiologie
	PHILBERT	Physique nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DAVID Louis	Géologie générale
	CHANEL	Psychophysiologie
	MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
	DEPRAZ	Physique Nucléaire
	GAUTHIER Jean	Chimie

Professeurs sans chaire

MM.	GAUME	Physique
	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
	DUCET	Biologie végétale

Maîtres de Conférences

Mle	MAITROT	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
MM.	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	D'INCAN	Phsyique
	MARTEL	Mécanique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C.S.U.
Mle	GAUTHERON	Chimie Biologique
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	ERBEIA	Physique
	DESCOTES	Chimie Organique
	PICARD Philippe	Mathématiques
	LEMOIGNE	Botanique
	DEMARCQ	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS Louis	Physique Electricité
	PICARD Claude	Mathématiques
	SCHMITT Roger	Physique M.P.C.

M. PIERRON	Maître de Conférences adjoint Chimie
M. BURNET	Conseiller Administratif
M. ROUX	Secrétaire Principal Honoraire

A MONSIEUR LE PROFESSEUR P R E T T R E

Membre correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En témoignage de mon profond respect et de ma vive gratitude.

A MONSIEUR S.J. TEICHNER

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

En témoignage de mon respect et de ma reconnaissance.

à mon père

à ma mère

à ma femme

à mes enfants

à tous ceux qui me sont chers

en témoignage de toute mon affection et de ma reconnaissance

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1960 à 1964 à l'Institut de Recherches sur la Catalyse.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à Monsieur le Professeur PRETTRE notre respectueux attachement et notre profonde gratitude pour la bienveillante attention qu'il nous a toujours témoignée, l'appui constant que nous avons trouvé auprès de lui, et les conditions de travail remarquables dont il nous a fait bénéficier.

Notre reconnaissance toute particulière est acquise à Monsieur le Professeur S.J. TEICHNER qui a guidé et orienté nos travaux et nous a fait bénéficier avec un grand dévouement de son expérience et de ses connaissances en critiquant et en discutant nos résultats. Nous tenons à souligner la part importante qui lui revient dans l'interprétation de ceux-ci.

Nous adressons également nos remerciements à Monsieur le Professeur C. EYRAUD pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre jury de thèse.

Ce travail a pu être mené à bien, grâce à l'appui matériel de la Sté PECHINEY-St GOBAIN. Nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à la Direction Générale de la Société, à la Direction des Recherches et plus particulièrement à Monsieur G. MAIRE, Directeur des Recherches qui a témoigné à notre égard une constante attention. Que Monsieur D. BERNARD, Directeur des Recherches de la Compagnie PECHINEY trouve ici l'expression de nos remerciements respectueux.

Il nous est particulièrement agréable de remercier nos camarades F. JUILLET et sa collaboratrice Madame VIRET, P. AMIGUES et F. LECOMTE, dont la collaboration nous fut précieuse et contribua grandement à la réalisation de ce travail.

Nous sommes enfin heureux de souligner tout ce que nous devons à nos camarades de laboratoire qui ont su créer un climat d'amicale sympathie. Que tous trouvent ici l'expression de notre très amicale reconnaissance.

INTRODUCTION

Les propriétés adsorbantes de la masse de contact jouent un rôle déterminant dans les réactions de catalyse hétérogène (1). Le processus initial d'adsorption chimique a pour conséquence la formation à l'interface d'un composé bidimentionnel entre fragments de la molécule adsorbée et individualités superficielles du solide.

Les moyens actuels d'investigation ne permettent pas toujours d'identifier ces composés bidimentionnels. Aussi, les études des mécanismes de la catalyse hétérogène ont notamment porté sur la nature des liaisons intervenant dans les especes chimisorbées. Le but ultime de telles recherches est alors de trouver une relation entre l'activité catalytique du solide et l'une ou plusieurs de ses propriétés physiques ou chimiques.

La théorie du facteur géométrique (2) vérifiée dans quelques cas seulement, n'a pu être généralisée, ce qui a conduit à envisager un mécanisme électronique (3, 4) dont l'application aux oxydes semi-conducteurs est particulièrement intéressante (5). C'est ainsi que de nombreux exemples de relations entre l'activité catalytique et la structure électronique de certains solides ont été mis en évidence (3, 6, 7, 8, 9, 10, 11).

L'apparition d'une semi-conductivité dans les oxydes métalliques correspond le plus souvent à une modification de leur composition chimique (déficits cationiques ou anioniques) entraînant la création de defauts en surface ou dans la massé du solide. Les perturbations capables de donner une composition chimique anormale dépendent de la réactivité physico-chimique de ces solides. Les différents facteurs intervenant sur cette réactivité ont été définis par FRICKE (12). TEICHNER et collaborateurs (13, 14, 15) ont pu, en particulier, montrer que la structure électronique des oxydes tres difficilement réductibles peut être modifiée s'il est fait appel à des solides désorganisés ou dotés d'une importante surface spécifique. En effet, une alumine cristallisée de forme δ en spheres de 150 Å de diametre, devient non stoechiométrique par déficit d'oxygène et semi-conductrice du type n, après compression et chauf-

fage sous vide à 500° C. Après chauffage sous vide à 800° C, cette alumine devient non stoechiométrique par déficit d'aluminium et semi-conductrice du type p.

Utilisant cette alumine, comme masse de contact dans les réactions d'hydrogénation de l'éthylène et de décomposition de l'acide formique, HILAIRE (16) ne trouve pas de relation directe entre l'activité catalytique et la structure électronique de ce solide.

Au cours de ce travail nous avons étudié un oxyde très voisin (par son mode de préparation et ses propriétés) de l'alumine en particules sphériques : le bioxyde de titane. Celui-ci présente un intérêt tant théorique que pratique.

Il est possible, en effet de modifier la structure électronique de cet oxyde par des traitements à haute température (supérieure à 500° C) et sous atmosphère réductrice (hydrogène). Le solide devient alors déficitaire en oxygène et semi-conducteur du type n (17, 18). Appliquant les idées de TEICHNER (13, 14, 15), nous avons envisagé l'influence de la réactivité physico-chimique du bioxyde de titane, sur les modifications de sa composition chimique entraînant des changements de structure électronique. Les propriétés électroniques du solide, une fois définies sont ensuite mises en parallèle avec son activité catalytique dans une réaction test : l'oxydation de l'oxyde de carbone.

Le bioxyde de titane a d'autre part de nombreuses applications industrielles. Il est utilisé en quantités importantes dans l'industrie des céramiques, des réfractaires, des pierres précieuses et des pigments. Ceux-ci trouvent leur utilisation en tonnages élevés dans les peintures, les laques, les revêtements de sol, les charges pour papier, caoutchouc, textiles et matières plastiques (19). Ces applications font appel à diverses propriétés physiques (propriétés optiques, densité, dureté, rugosité) et texturales (particules sphériques et divisées, homodispersion) du solide.

Le choix de la technique de préparation qui détermine le plus souvent les propriétés physico-chimiques d'un solide minéral, est donc important. Dans le but d'avoir à notre disposition un oxyde dont les propriétés correspondraient d'une part aux études théoriques dont nous avons fait état plus haut, et d'autre part à une éventuelle application pratique, nous avons utilisé la méthode de fabrication des oxydes métalliques mise au point par CUER (20).

La première partie de ce mémoire est consacrée à l'étude de l'élaboration du solide dont la texture et la structure cristalline sont ensuite définies. L'influence des différents paramètres du procédé de fabrication sur les propriétés de l'oxyde est également envisagée.

Dans la deuxième partie sont ensuite décrites les propriétés électroniques et catalytiques du bioxyde de titane soumis à différents traitements.

PREMIERE PARTIE

ELABORATION DU BIOXYDE DE TITANE EN PARTICULES SPHERIQUES HOMODISPERSEES

Les méthodes générales de préparation du bioxyde de titane sont nombreuses. Les travaux réalisés sur ce sujet jusqu'en 1950, sont résumés dans l'ouvrage de GMELIN (21). Depuis, plusieurs auteurs ont décrit d'autres procédés (22, 23, 24, 25) qui peuvent être classés de manière suivante :

1) Combinaison directe du titane et de l'oxygène
2) Précipitation des sels de titane insolubles en milieu aqueux
3) Oxydation ou hydrolyse des composés organiques du titane
4) Réaction de composés minéraux volatils de titane avec l'oxygène.

Dans le cas particulier où l'oxyde est destiné à être utilisé comme catalyseur, ses propriétés superficielles importent davantage que ses propriétés massiques. Deux considérations doivent alors intervenir dans le choix de sa méthode de préparation.

- Celle-ci doit, d'une part, permettre d'obtenir un solide dont le rapport surface/volume soit élevé, sans que cette propriété soit due à une texture poreuse qui peut être gênante, en particulier dans l'interprétation des mécansimes réactionnels.

- D'autre part, elle doit conduire à un solide pur.

Le procédé de préparation répondant à ces impératifs fait appel à un composé volatil du titane réagissant à haute température avec les gaz de combustion d'une flamme. L'appareillage utilisé pour mettre en oeuvre cette méthode est appelé réacteur à flamme.

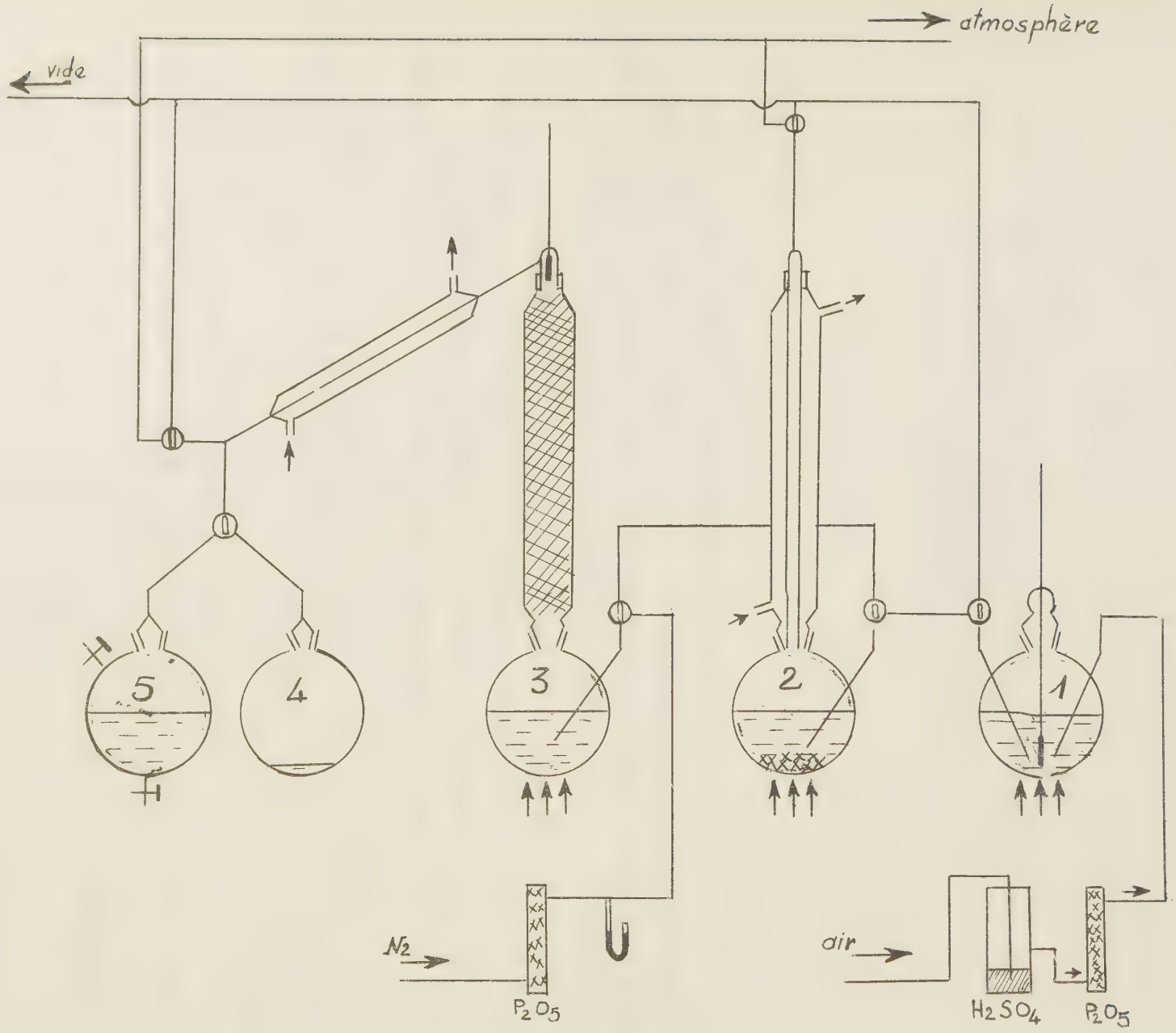


Figure 1 - Appareillage pour la purification du tétrachlorure de titane.

Chapitre 1

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - Purification du tétrachlorure de titane

Le tétrachlorure de titane, liquide volatil, a été utilisé comme matière première pour la préparation du bioxyde de titane dans la flamme oxhydrique. Cette méthode d'élaboration de l'oxyde ayant comme avantage essentiel de conduire à un solide pur, il est nécessaire de purifier au préalable la matière première.

Le tétrachlorure de titane vendu dans le commerce contient des impuretés sous forme de chlorures minéraux - en particulier le chlorure de fer - et des chlorures organiques. Une méthode générale de purification poussée, inspirée des travaux de BILLY (26) a été mise au point. Cette opération consiste à éliminer les chlorures organiques par un barbotage d'air sec à 120° C, puis à chasser les impuretés minérales, dont la principale est $FeCl_3$, par une distillation fractionnée sous atmosphère inerte (azote pur et sec) entre 135 et 137° C à la pression atmosphérique.

Ces manipulations sont effectuées dans un appareillage entièrement clos afin d'empêcher toute hydrolyse du chlorure par la vapeur d'eau atmosphérique (figure 1).

Le chlorure commercial est placé dans le ballon n° 1 où il est chauffé à 120° C. Un barbotage d'air préalablement séché par de l'acide sulfurique est entretenu grâce à une dépression créée dans le ballon par une trompe à eau. Il est admis que, lorsque le niveau du liquide a baissé d'environ 1/10 de sa valeur initiale, les chlorures organiques ont disparu. Le tétrachlorure de titane est ensuite amené par aspiration dans le ballon n° 2 où il est soumis à un chauffage à reflux durant deux heures en présence de quelques grammes de titane métallique. Cette opération terminée, le liquide est aspiré dans le ballon n° 3 d'où il est distillé. Les premières fractions sont recueillies dans

le ballon n° 4 tandis que le distillat passant entre 135 et 137° C est récupéré dans le ballon n° 5. Cette distillation est effectuée en présence d'azote sec sous la pression atmosphérique.

L'appareillage comporte un certain nombre de rebinets et de rodages graissés avec la graisse fluorée Voltalef qui est peu attaquée par le chlorure de titane. L'avantage principal du système imaginé, est d'éviter les manipulations de transvasement du chlorure à l'air libre et de limiter ainsi les risques d'hydrolyse. De plus, l'appareil peut fonctionner en continu et permet de purifier rapidement de grandes quantités de chlorure.

Le tétrachlorure de titane récupéré dans le ballon n° 5 est limpide et incolore ce qui est déjà un critère de grande pureté. D'autre part, des analyses chimiques ont été effectuées afin de déceler la présence éventuelle de fer. En particulier, la méthode très sensible au ferrocyanure de potassium a montré qu'il n'y a plus de traces de fer dans le chlorure purifié.

Enfin, l'efficacité de cette méthode générale de purification est démontrée par le fait que l'oxyde préparé à partir du $TiCl_4$ ainsi traité est pur comme le montre l'analyse par spectroscopie d'émission (chapitre 2 - C).

II - Réacteur à flamme

A - Généralités

Pour réaliser la décomposition à haute température des chlorures volatils, il est nécessaire de disposer d'une enceinte réactionnelle et d'une source de chaleur suffisante pour atteindre la température élevée. Les problèmes soulevés par la réalisation des réacteurs dans lesquels pourraient être effectuées à haute température des réactions du domaine de la chimie minérale sont nombreux. Le choix de l'enceinte réactionnelle et de la source de chaleur a une grande importance.

a) Enceinte réactionnelle

Les matériaux qui composent l'enceinte réactionnelle doivent pouvoir supporter les hautes températures ainsi que les chocs thermiques sans subir de modifications mécaniques trop importantes. De plus, il est fondamental que ces matériaux n'exercent aucune influence physique ou chimique sur les réactifs et

les produits de la réaction.

Il n'existe pas de solides répondant en totalité à ces deux exigences. Le problème peut par contre être résolu en créant dans le réacteur une zone réactionnelle éloignée de toute paroi et constituée par la flamme résultant de la combinaison exothermique du comburant et du combustible. Le réactif est alors injecté dans la flamme elle-même par l'intermédiaire d'un gaz proteur qui peut être soit le comburant, soit le combustible. Ce mode opératoire présente trois avantages :

- Il n'y a plus d'influence physico-chimique des parois puisque la zone réactionnelle est limitée à la flamme.
- La quantité d'énergie à fournir au système réactionnel est peu élevée, puisqu'elle est engendrée au sein même de la réaction.
- La fraction du réactif susceptible d'échapper à l'action de la flamme est très faible. Le rendement de la réaction est donc augmenté .

b) Flamme

La flamme constitue la zone réactionnelle. Sa forme a donc une grande importance.

Lorsque le comburant et le combustible sont mélangés avant l'orifice de sortie du chalumeau, le régime gazeux est souvent turbulent et la flamme prend l'aspect d'un cône de faible dimension. De plus, la température n'est pas uniforme tout au long de la zone réactionnelle et les vitesses de sortie des gaz doivent être plus importantes que la vitesse de propagation de la flamme pour éviter tout retour dans la chambre où les gaz sont mélangés.

Par contre, la flamme résultant de la combinaison exothermique du comburant et du combustible arrivant par deux ajutages concentriques (chalumeau à diffusion) présente un volume proportionnel à la dimension des ajutages et à la vitesse des gaz. Le gradient vertical de température en différents points est peu important. C'est ce type de flamme -dite de diffusion- qui a été choisi .

La flamme constitue aussi une partie du système réactionnel. Elle doit répondre à deux exigences :

- sa température doit être suffisante pour produire l'énergie nécessaire à la réalisation de la réaction
- le comburant, le combustible ou les produits de combustion peuvent intervenir dans la réaction.

Il est donc capital de choisir judicieusement les gaz de combustion. La formation d'oxyde métallique à partir du chlorure volatil correspondant peut être envisagée par réaction soit avec l'oxygène soit avec la vapeur d'eau. Il est donc logique d'utiliser la flamme oxhydrique. Dans le cas présent, l'élaboration du bioxyde de titane à partir du tétrachlorure de titane, résulte des réactions suivantes :

$$H_2 + 1/2\ O_2 \rightleftarrows H_2O$$

$$TiCl_4 + 2\ H_2O \rightleftarrows TiO_2 + 4\ HCl$$

dans le cas d'une hydrolyse, et

$$TiCl_4 + O_2 \rightleftarrows TiO_2 + 2\ Cl_2$$

dans le cas d'une oxydation.

La température de la flamme oxhydrique - de l'ordre de 3 000° K pour un mélange stoechiométrique - est suffisante pour réaliser de telles réactions

La vapeur de tétrachlorure de titane est entraînée par l'oxygène.

B - Réacteur

L'appareil permettant de réaliser la décomposition thermique des chlorures métalliques solides dans la flamme oxhydrique a été décrit en détails par CUER (20). Quelques modifications doivent être apportées lorsque le chlorure métallique utilisé est liquide à la température ordinaire comme $TiCl_4$ ou $SiCl_4$. L'ensemble du montage est représenté sur la figure 2.

L'hydrogène et l'oxygène qui constituent les réactifs de la flamme oxhydrique sont stockés dans des bouteilles en acier. Le débit de ces gaz est réglé et mesuré par des manomètres-débitmetres puis contrôlé par des débitmètres à huile silicone. Le comburant qui entraîne le réactif ($TiCl_4$) doit être exempt de vapeur d'eau pour éviter toute hydrolyse préalable du chlorure. Aussi l'oxygène est-il desséché par passage dans plusieurs colonnes contenant du chlorure de calcium.

L'oxygène sec est préchauffé dans un serpentin en pyrex placé dans

le four F_1 porté à la température de 250° C, puis rencontre dans le dispositif F_3 le tétrachlorure de titane en partie vaporisé qu'il entraîne sous forme de vapeur. Le mélange devient homogène en traversant le four F_2 chauffé à 230° C puis passe dans la tubulure n° I du chalumeau C, alors que le courant d'hydrogène arrive dans la tubulure n° III.

Le problème de l'obturation au chalumeau par l'oxyde formé a été résolu comme dans le cas de l'appareillage décrit par CUER (20) en interposant entre le courant d'oxygène porteur du chlorure et le courant d'hydrogène, un courant annulaire d'azote.

L'azote sec dont le débit est maintenu constant est injecté dans la buse n° II du chalumeau, après avoir été préchauffé à 150° C dans le four F_4. Grâce à ce dispositif, la base du cône de combustion, c'est à dire de la zone réactionnelle est éloignée de 5 à 10 mm des tubulures du chalumeau. Il peut cependant arriver que lorsque le débit de chlorure est assez élevé (5 à 10 g/min.) les buses soient obstruées par une croûte d'oxyde. Il semble qu'une préoxydation du chlorure dans la tubulure n° I du chalumeau qui est chauffé par une résistance électrique pour éviter toute condensation du réactif, soit responsable de ce dépôt d'oxyde. Aussi, pour empêcher la formation de tels "bouchons", il est nécessaire de chauffer très modérément les tubulures du chalumeau et de nettoyer celles-ci avec précaution afin d'éliminer les germes d'oxyde.

Les températures des fours F_1, F_2, F_4 (respectivement égales à 250, 230 et 150° C) et des dispositifs F_3 et C (égales à 250 et 150° C) sont maintenues constantes à l'aide de thermo-couples chromel alumel et de régulateurs du type Guerpillon.

L'oxyde préparé dans le chalumeau oxhydrique est sous forme de particules sphériques. Afin d'obtenir au cours d'une manipulation des échantillons constitués de particules ayant un diamètre sensiblement constant, il est nécessaire que le débit des gaz réactifs soit lui-même constant. En particulier, le tétrachlorure de titane doit être en proportion constante dans le gaz porteur au cours d'une préparation.

Le tétrachlorure de titane étant liquide à la température ambiante, un système permettant un écoulement constant du réactif dans le tube évaporateur a été imaginé.

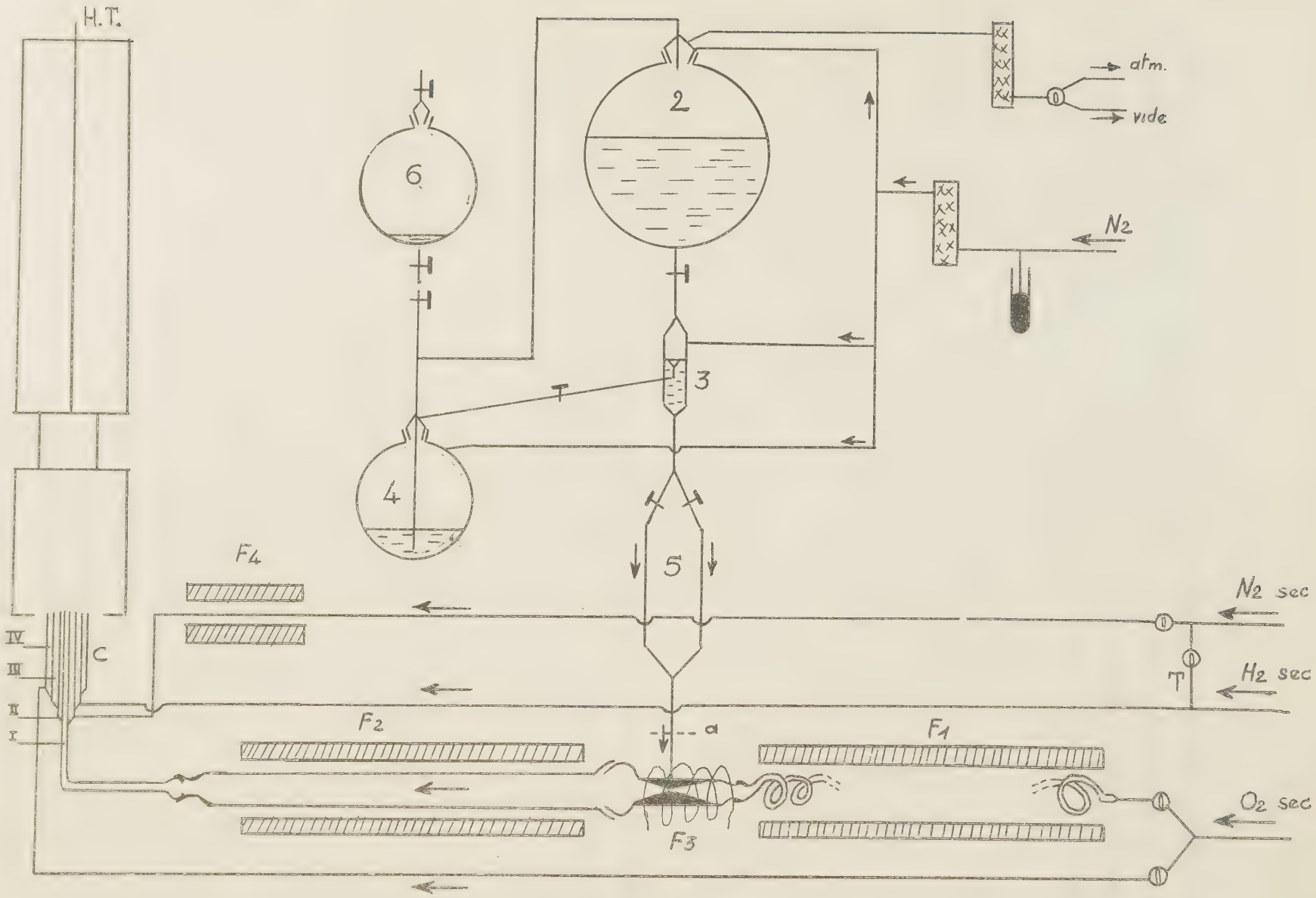


Figure 2 - Appareillage pour la fabrication de TiO_2

L'appareil est en pyrex. Tous les robinets sont en téflon. Les rodages sont graissés avec la graisse fluorée Voltalef.

Le chlorure purifié est introduit à partir du ballon 6 dans le ballon 4 . Par aspiration le liquide est amené dans la réserve 2 . Notons que le ballon 6 est celui qui a recueilli le distillat en fin de purification du chlorure. Ainsi, le réactif depuis le début de l'opération de purification, jusqu'à son emploi dans le réacteur à flamme n'est jamais en contact avec l'air. Le dispositif assurant un débit constant de chlorure se compose d'une réserve de 6 l (2) , d'un réservoir 3 où le niveau reste constant, l'excès de chlorure étant évacué dans le ballon 4 , de deux capillaires 5 permettant de faire varier les débits suivant que l'un, l'autre ou les deux à la fois sont mis en circuit. La pression dans 2 , 3 , 4 est maintenue constante grâce à un courant d'azote sec passant dans une valve à mercure. Le débit de chlorure reste constant pendant toute la durée de l'opération du fait de la constance du niveau et de la pression dans 3 et de la section déterminée des capillaires 5 . Le tétrachlorure liquide arrive alors dans le dispositif F_3, sorte de Venturi chauffé à 250° C par une résistance électrique où il est vaporisé et entraîné par le courant d'oxygène. L'efficacité de ce dispositif, se traduit par une légère dépression créée en (a) lorsque le courant gazeux circule dans F_3. La constance du débit de chlorure au cours d'une manipulation a été mesurée en adaptant à la sortie de F_2 un tube en U plongeant dans de l'oxygène liquide. Seul le chlorure est alors piégé et il est possible par pesée de mesurer la quantité de chlorure entraînée par l'oxygène durant un temps donné. Ces mesures indiquent que le débit est constant à 1 % près. Il est possible d'utiliser des débits de chlorure compris entre 0,03 g/min. et 8 à 10 g/min.

Le chalumeau proprement dit est construit en acier inoxydable au molybdène. Il est composé de quatre tubulures ou buses concentriques. Par la buse n° IV, il est possible d'injecter de l'oxygène complémentaire nécessaire à la combustion complète de l'hydrogène lorsque le débit de comburant amené dans la tubulure n° I est insuffisant. Les dimensions de l'appareil utilisé au cours de ce travail sont inscrites dans le tableau 1.

Tableau 1

Tubulure	Diamètre intérieur	Diamètre extérieur
I	7 mm	8 mm
II	9 mm	10,5 mm
III	12 mm	14 mm
IV	15 mm	17,5 mm

Le chalumeau est disposé à l'intérieur d'un cône en alumine frittée surmonté d'un précipitateur électrostatique composé d'un cylindre de titane mis au potentiel zéro et d'un fil central de platine dont le potentiel peut être porté à 40 000 volts. Les particules d'oxyde viennent se fixer sur la paroi du cylindre mais aussi sur le fil de platine. Le cylindre est en titane pour éviter toute contamination due à l'attaque d'un métal par le gaz chlorhydrique chaud qui est un des produits de la réaction. Le rendement de ce précipitateur est moyen puisqu'il est compris entre 20 et 45 %.

Enfin, le débit total des gaz, H_2, O_2, N_2 est toujours constant et égal à 19 l/min. Il est possible de faire varier le rapport H_2/O_2 de la flamme oxhydrique en diminuant le débit d'hydrogène en injectant à la place de l'azote (tubulure T), ceci lorsque l'on veut diminuer la température de la flamme.

L'appareil que nous venons de décrire possède un avantage considérable sur celui adapté aux chlorures solides sublimables. En effet, dans ce dernier cas, il est nécessaire d'arrêter les manipulations environ toutes les deux heures afin de recharger les récipients contenant le réactif. Par contre, le dispositif employé pour assurer un débit constant de chlorure

liquide, permet un fonctionnement continu du réacteur.

L'application au domaine industriel de ce type de chalumeau est donc tout à fait réalisable. Il est possible en effet d'augmenter considérablement le rendement en modifiant le précipitateur électrostatique. D'autre part, le combustible peut être un hydrocarbure et non plus l'hydrogène.

Chapitre 2

ETUDE DE LA FORMATION DU BIOXYDE DE TITANE DANS LE REACTEUR A FLAMME

Afin de définir le solide obtenu par la méthode du chalumeau, différentes techniques permettant de préciser la texture et la structure des oxydes ont été mises en oeuvre.

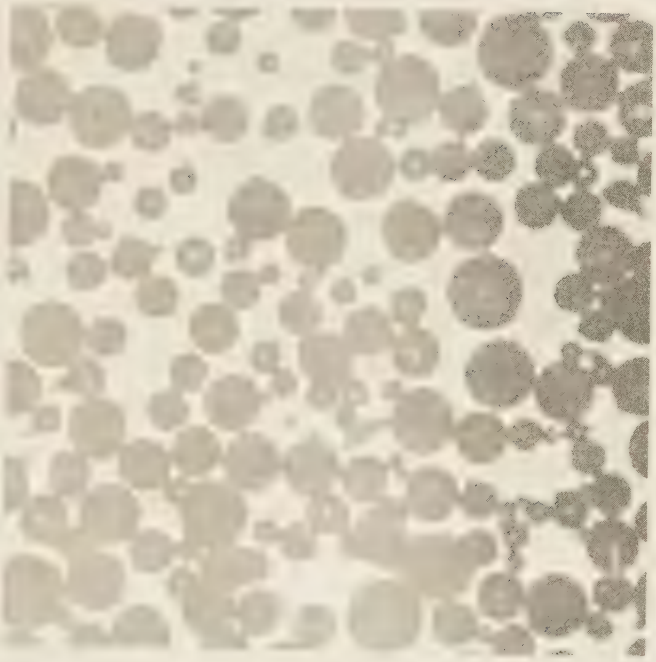
I - Texture

Le précipitateur électrostatique placé au dessus des buses du chalumeau retient les particules d'oxyde. Celui-ci est sous forme d'une poudre blanche ayant en général un grand volume apparent.

Pour déterminer la forme des particules constitutant la poudre, les échantillons sont observés au microscope électronique. L'application de cette technique présente cependant de nombreuses difficultés. Il est connu en effet (27, 28) que sous l'effet du vide et du bombardement électronique très intense, certains composés en particules de faible diamètre (100 à 300 Å), et en particulier l'oxyde de titane divisé, peuvent subir des modifications importantes. Aussi, seuls les échantillons préparés dans la flamme la plus chaude (flamme à 58 % d'hydrogène) avec des débits de chlorure assez élevés ont été retenus pour ces examens. Les particules ont un diamètre moyen de 1 000 à 2 000 Å et ont une forme sphérique comme le montre la photographie n° 1 de la figure 3.

Les clichés d'échantillons dont les particules ont un diamètre inférieur à 500 Å laissent apparaître des zones de fusion et des formes polyédriques de recristallisation dues à l'échauffement créé par le flux électronique certainement trop intense. Dans ce cas, il est possible aussi qu'une transformation anatase-rutile ait lieu.

N° 1 Bioxyde de Titane
Préparation à partir
de $TiCl_4$



N°2 Bioxyde de Titane
Préparation à partir
de TiO_2

Figure 3

L'application du calcul statistique aux examens microscopiques fournit des renseignements qui donnent une valeur quantitative à l'étude de la granulométrie de l'échantillon. Elle permet, d'une part, de définir une répartition des diamètres des particules et d'autre part, d'accéder à la surface spécifique de l'oxyde.

Après avoir mesuré sur les clichés, les diamètres des particules et divisé l'intervalle de variation de ces diamètres en plusieurs classes, la courbe de répartition est tracée en portant en ordonnée le taux pour cent de particules appartenant à chaque groupe, c'est à dire, leur fréquence et en abscisse les diamètre en microns. La fonction de répartition la plus simple est la loi de Gauss qui est caractérisée par une symétrie autour d'une valeur moyenne.

La plupart du temps, la courbe obtenue n'est pas Gaussienne et la loi qui convient le mieux répond à l'équation :

$$F(d) = \frac{\sum n}{\text{Log}\,\sigma g\,\sqrt{2\pi}} \quad \exp.\ \frac{(\text{Log}d - \text{Log}dg)^2}{2\,\text{Log}^2\,\sigma g}$$

où F(d) est la fréquence des observations de diamètre d, dg est le diamètre moyen géométrique des particules, défini par l'équation :

$$dg = \sqrt{d_1\ d_2\ \ldots\ d_n}$$

σg est l'écart standard géométrique tel que $\text{Log}\,\sigma g = \sqrt{\dfrac{\sum (n\ \text{Log}d - \text{Log}dg)^2}{\sum n}}$

σg mesure l'uniformité des particules.

Pour déterminer ces paramètres il faut employer des diagrammes de probabilité dont l'échelle d'abscisse est graduée d'après l'anamorphose de la courbe de Galton. En ordonnées sont portés les diamètres des particules tandis que les abscisses représentent la frequence cumulative. Une répartition normale sera représentée par une droite.

Le diamètre géométrique moyen est l'ordonnée correspondant à l'abscisse de 50 %. L'écart standard géométrique est obtenu en prenant le rapport

des diamètres correspondant aux abscisses de 84,13 % et 50 % ou 50 % et 15,87 %.

Le calcul statistique permet aussi de connaître la surface spécifique des échantillons. Dans le cas où ceux-ci sont constitués de sphères de même diamètre, la surface spécifique est donnée par la relation :

$$S_{Sp.} = \frac{6}{\rho} \times \frac{1}{d} \qquad (1)$$

ρ est le poids spécifique
d est le diamètre des phères.

Lorsque l'échantillon est polydisperse, il a été démontré (29) que

$$\log S_{Sp.} = \log \frac{6}{\rho} - \log dg - 5,757 \log^2 \sigma g \qquad (2)$$

formule fondamentale qui permet de calculer la surface spécifique du produit en tenant compte de l'étalement des fréquences des diamètres des particules qui la composent.

Ce calcul n'est valable que pour des particules non poreuses. Il suffit donc de comparer les valeurs de la surface spécifique obtenues d'une part grâce à l'équation (2) et d'autre part par la méthode B.E.T. pour déterminer qualitativement la porosité du solide étudié.

Les calculs statistiques ont été appliqués aux examens microscopiques d'un échantillon obtenu dans la flamme à 58 % d'hydrogène avec un débit de chlorure égal à 5 g/min. Les particules qui ont un diamètre de l'ordre de 2000 Å sont sphériques (cliché n° 1 de la figure 3).

La mesure des diamètres des particules a été réalisée avec une règle graduée sur des microphotographies positives · 400 particules ont été mesurées, ce qui limite à 5 % l'erreur commise sur la taille moyenne de la dispersion. Pour l'échantillon étudié, les grossissements utilisés varient de 10 000 à 40 000.

Les courbes de répartition statistique et de fréquence cumulative sont représentées sur les figures 4 et 5. Le diamètre géométrique

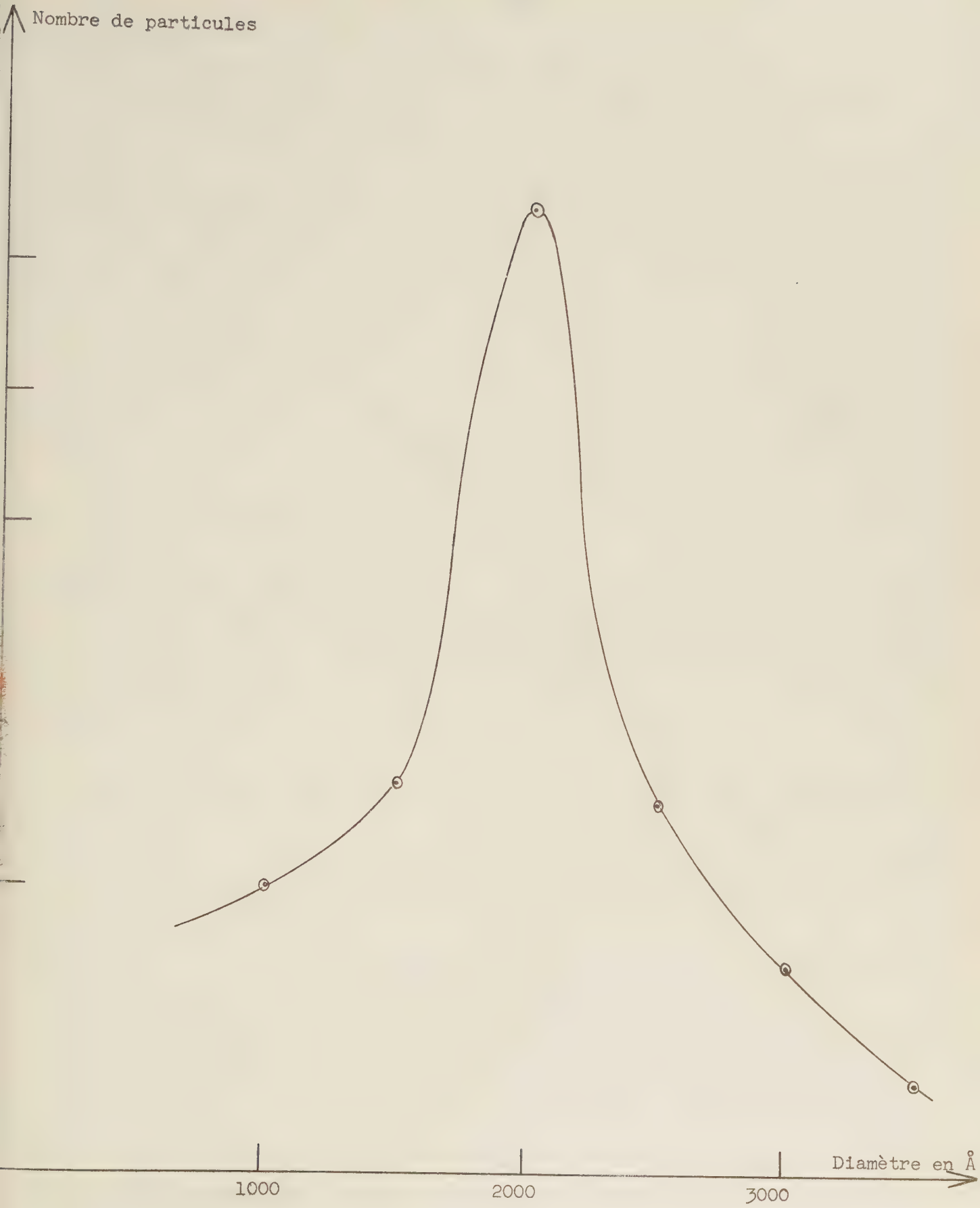


Figure 4

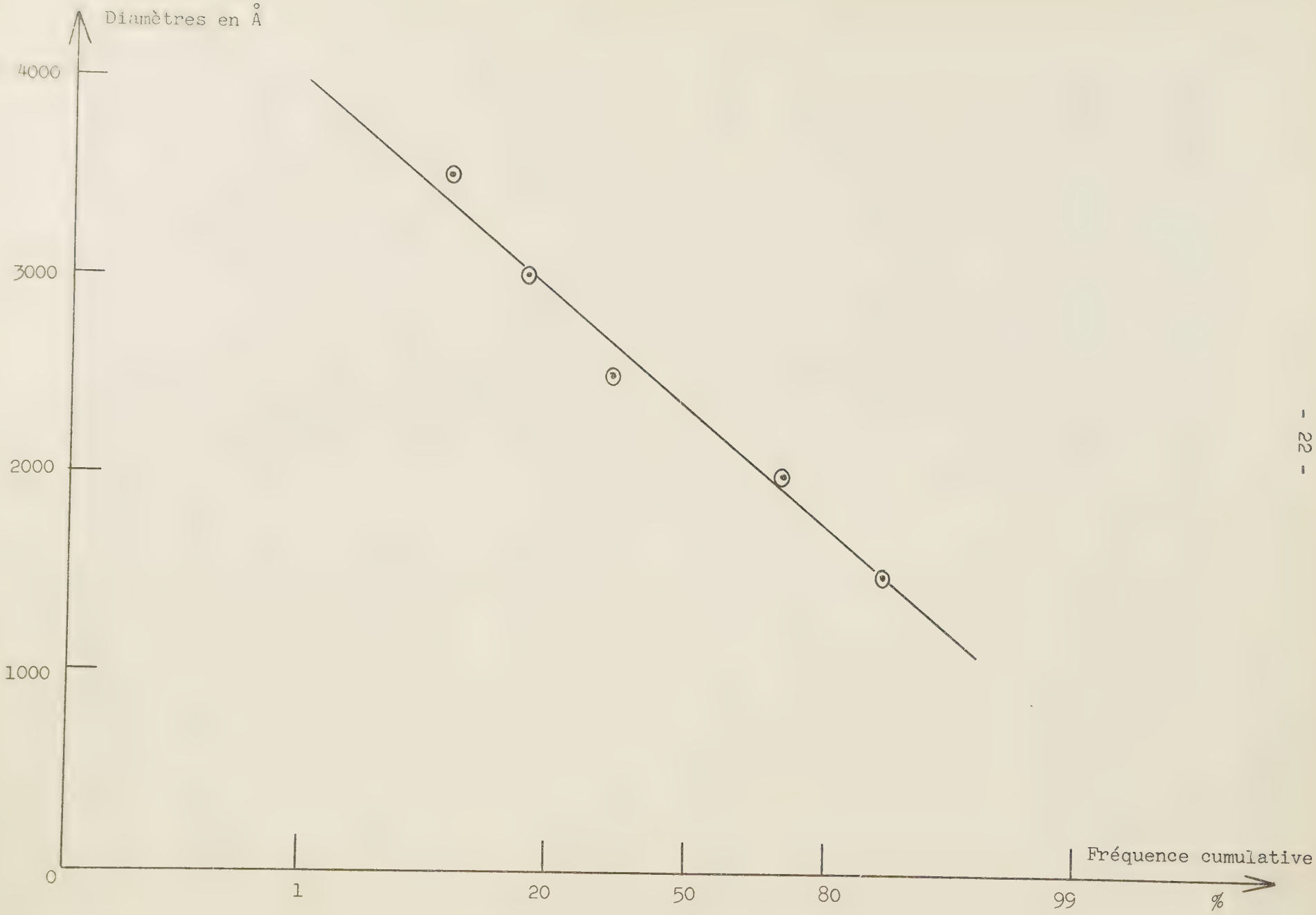

Diamètres en Å
4000
3000
2000
1000
0
1
20
50
80
99
%
Fréquence cumulative

Figure 5

moyen est 2270 Å. L'écart standard géometrique étant $\sigma g = 0,73$ il est possible de calculer grâce à l'équation (2) la surface spécifique de l'échantillon. Elle s'élève à 5,4 m^2/g.

D'autre part, la surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T. d'adsorption du krypton à la température de l'azote liquide est de 5,6 m^2/g. La bonne concordance de ces résultats permet d'affirmer que les particules préparées dans la flamme à 58 % d'hydrogène sont des sphères non poreuses, sans rugosité superficielle notable. Ces propriétés, probablement dues au fait que l'oxyde est fondu en goutelettes dans la flamme puis refroidi brusquement à la sortie du réacteur, ont été vérifiées dans tous les cas où l'observation au microscope électronique n'entraîne pas des modifications importantes de la texture et de la structure des particules.

Il est enfin intéressant de noter que l'oxyde présente une granulométrie très régulière, propriété qui a une grande importance dans le domaine des applications industrielles.

Paramètres permettant de modifier la texture du solide

Il est possible de modifier la granulométrie des échantillons préparés dans le chalumeau oxhydrique en faisant varier la concentration en chlorure ou la température de la flamme.

A - Influence de la concentration en chlorure sur la taille des particules

L'influence du débit de tétrachlorure de titane sur la texture des particules a été examinée lors de préparations dans la flamme à 58 % d'hydrogène (T = 3000° K).

L'emploi de différents capillaires permet de faire varier les débits du chlorure. La surface spécifique des échantillons déterminée par la méthode B.E.T. d'adsorption de l'azote à la température de l'azote liquide (méthode volumétrique) permet de calculer le diamètre des particules grâce à la relation (1). Celle-ci conduit à des valeurs approximatives puisqu'elle n'est valable que pour des particules sphériques ayant toutes la même dimension. Cette approximation est cependant acceptable pour des mesures relatives.

Les résultats inscrits dans le tableau 2 et représentés sur la courbe de la figure 6, indiquent que le diamètre des particules dépend de la concentration en chlorure. Cette propriété est observée quelle que soit la température de la flamme utilisée pour les préparations.

Tableau 2

$TiCl_4$ g/min.	Surface spécifique m^2 / g	Diamètres en Å
0,040	87	179
0,200	47	332
0,280	41	376
0,480	35	446
1,000	25	628

B - Influence de la température de la flamme sur la granulométrie du solide

Le débit de chlorure ayant été maintenu constant, la température de la flamme a été modifiée. La flamme résultant de la combinaison exothermique d'oxygène et d'hydrogène il suffit de faire varier le rapport combustible/comburant pour obtenir des flammes de températures différentes. Le débit total des gaz envoyés dans le chalumeau est maintenu constant en injectant de l'azote dans l'hydrogène lorsque le débit de celui-ci est diminué.

La granulométrie des oxydes est étudiée en utilisant quatre compositions de gaz où les taux de combustible sont successivement de 58 %, 42 %, 31,5 % et 16 %. La température de ces flammes ainsi que les débits gazeux sont les suivants :

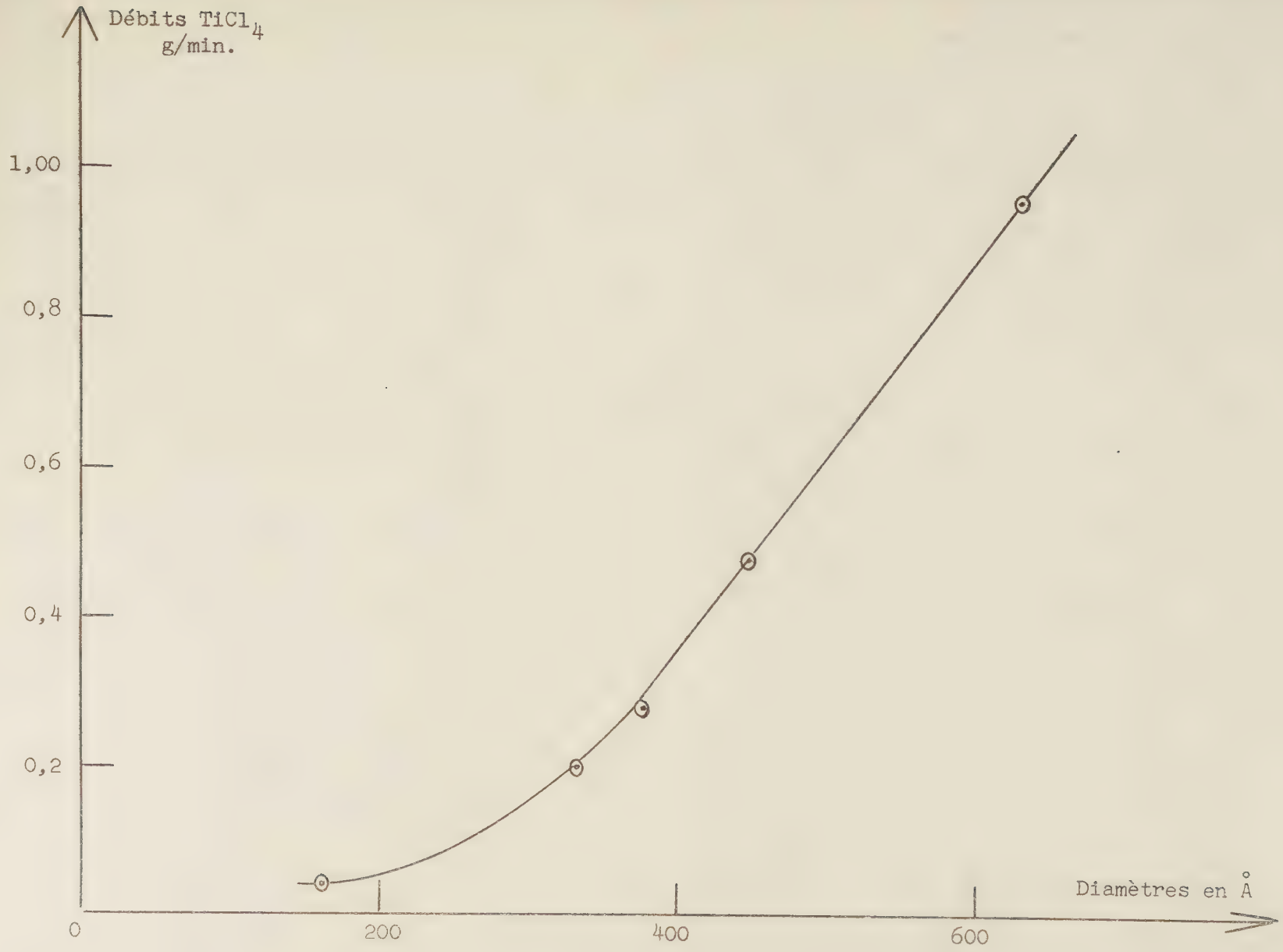


Figure 6 - Variations du diamètre des particules en fonction de la concentration en chlorure

Tableau 3

Taux de combustible	Débits en l/min.			Température thermodynamique calculée
	oxygène	hydrogène	azote	
58 %	6	11	2	3000° K
42 %	6	8	5	2700° K
31,5 %	6	6	7	2400° K
16 %	6	3	10	1700° K

Les résultats inscrits dans le tableau 4 montrent que pour un même débit de chlorure (480 mg/min.), le diamètre des particules dépend de la température de la flamme. Ce fait n'est pas surprenant puisque les vapeurs du chlorure volatil injectées dans le chalumeau subissent un traitement thermique.

Tableau 4

Température de la flamme	Surface spécifique m^2 / g	Diamètre des particules en Å
3000° K	35	446
2700° K	51	308
2400° K	64	244
1700° K	71	220

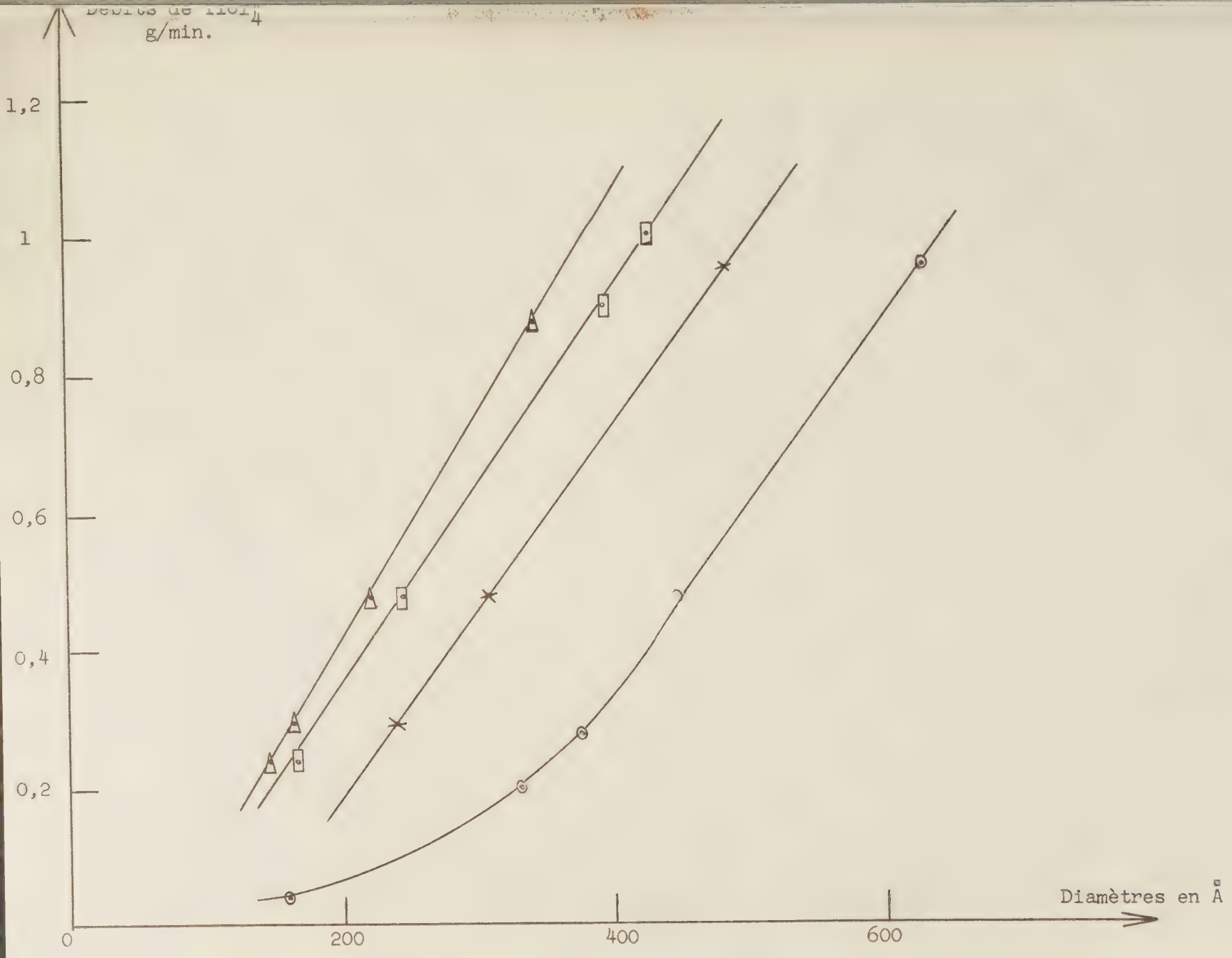


Figure 7

Il est intéressant de rassembler sur un même graphique les courbes obtenues en faisant varier à la fois le débit de chlorure et la température de la flamme (figure 7). Il apparaît que la taille des échantillons est d'autant plus sensible aux variations de la concentration en chlorure que la flamme est plus chaude.

Dans le cas de la préparation de l'alumine (20) la courbe représentant le diamètre des particules en fonction de la concentration en chlorure, présente une anomalie pour la flamme à 16 % d'hydrogène. Le diamètre des particules est supérieur pour une même concentration en chlorure au diamètre des particules préparées dans des flammes à 21 ou 31,5 % d'hydrogène. Il a été montré que pour des températures supérieures à 1900° K le mécanisme de formation de l'oxyde correspond à une oxydation, alors qu'aux températures inférieures, l'hydrolyse serait prépondérante. L'anomalie observée pour la flamme à 16 % d'hydrogène serait due à ce changement de mécanisme.

Dans le cas du bioxyde de titane, il n'apparaît par contre aucune modification dans l'allure des courbes, même pour les flammes dont la température est peu élevée. Il est possible que seule l'oxydation puisse rendre compte de la formation du bioxyde de titane dans la flamme oxhydrique suivant la réaction :

$$Ti\,Cl_4 + O_2 \rightleftharpoons Ti\,O_2 + 2\,Cl_2$$

II - Structure des particules d'oxyde de titane

Les oxyde du titane sont nombreux. La première analyse des phases du système oxygène-titane au moyen de la méthode de diffraction X, a été faite par EHRLICH (30). Celui-ci obtint, en chauffant du TiO_2 avec du titane métallique, 23 combinaisons allant de $TiO_{2,00}$ à $TiO_{0,58}$. A l'heure actuelle, le système oxygène-titane a fait l'objet de nombreuses études qui ont permis de préciser et d'identifier les phases pures existant réellement. Les oxydes de titane connus sont Ti_2O, Ti_3O_2, TiO, Ti_2O_3, Ti_3O_5, Ti_nO_{2n-1} avec $4 \leqslant n \leqslant 10$ et TiO_2.

Le bioxyde de titane

Il existe trois formes cristallines du bioxyde de titane : l'anatase, la brookite et le rutile. Le rutile est la forme la plus courante du bioxyde de titane : l'oxydation du titane conduit le plus souvent à ce solide (31, 32).

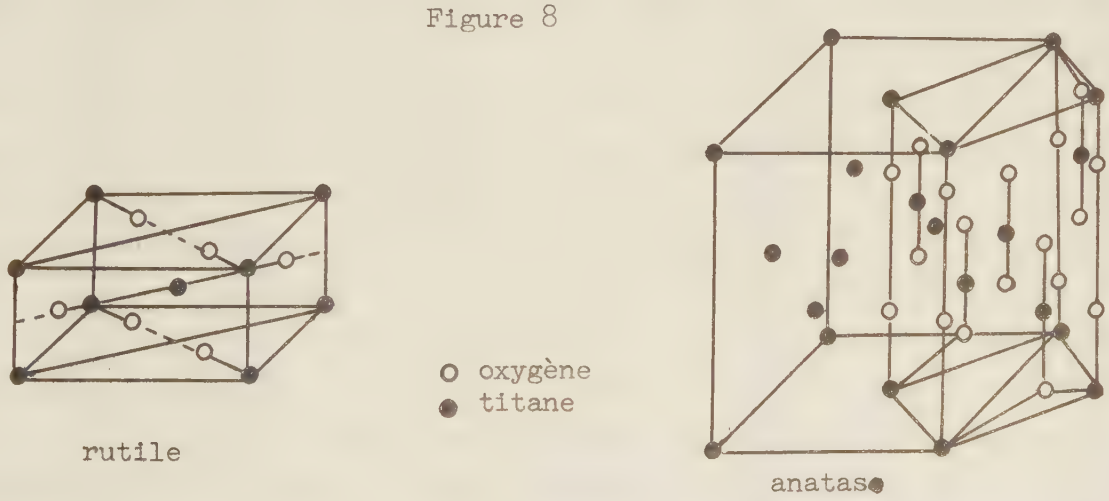
L'anatase est la forme cristalline stable à basse température. Le tétrachlorure de titane précipité par l'ammoniaque donne naissance à cette phase. De plus, un traitement thermique de l'anatase s'accompagne de la transformation irréversible anatase → rutile.

A 500° C le taux maximum de transformation est de 10 à 12 %, à 600° C il est de 50 à 60 % pour atteindre 100 % à 800° C (33).

Pour EHRLICH (30, 34) le domaine d'homogénéité du rutile va de $TiO_{1,90}$ à TiO_2. Actuellement, il est admis que les premières traces de rutile apparaissent à la composition $TiO_{1,95}$ et que la limite supérieure correspond à la composition stoechiométrique $TiO_{2,00}$. Les paramètres du réseau de cette phase ont été calculé très exactement (35, 36, 37).

Du point de vue structural l'anatase et le rutile diffèrent par leurs mailles élémentaires. Celles-ci sont représentées sur la figure 8.

Figure 8



Les diagrammes de rayons X du rutile ont montré que celui-ci est formé d'octahèdres O - Ti_6 dont la forme et la position ne sont pas régulières.

Etude structurale des oxydes de titane préparés dans la flamme oxhydrique

La raie K_α du cuivre a été utilisée au cours des études aux rayons X. Les oxydes préparés dans les flammes à 58, 4 1, 31,5 et 16 % d'hydrogène et soumis à la diffraction X, conduisent à des clichés de raies. Les échantillons ne sont donc pas amorphes, mais possèdent une organisation cristalline poussée. L'étude de ces raies nous a permis de préciser que les oxydes obtenus dans les différentes flammes se trouvent sous forme d'anatase. Les raies caractéristiques de cette phase sont toutes présentes sur les clichés avec des intensités relatives correspondant exactement aux diagrammes donnés par Andersson (38). La présence de cinq raies caractéristiques du rutile indique la coexistence de cette phase. Cependant l'intensité de ces raies est extrêmement faible ce qui montre que le taux de rutile doit être peu élevé. Enfin, l'absence de fond continu indique qu'il n'y a pas de phase amorphe dans l'oxyde (figure 9).

Il est donc possible d'admettre que les solides élaborés dans le réacteur à flamme ont une structure cristalline qui correspond à l'anatase bien que, lors de la préparation, les particules aient été portées à des températures élevées.

Ce résultat est remarquable et semble anormal puisque cette phase cristalline est stable à basse température. L'explication la plus plausible est que l'oxyde de titane fondu en goutelettes subit une trempe extrêmement rapide qui l'empêche d'évoluer vers le stade rutile. Il est connu en effet que cette dernière phase ne se forme qu'à une vitesse relativement faible même à haute température (33, 39). Le même phénomène est d'ailleurs observé pour l'alumine qui est obtenue à 3000° K non pas sous la forme alpha, mais sous la forme delta (20). Cependant, une régression de la structure cristalline de l'alumine est observée lorsque la température de la flamme est abaissée. Une alumine amorphe est notamment obtenue dans la flamme la plus froide à 16 % d'hydrogène (1700° K) ce qui n'est pas le cas pour le bioxyde de titane. Ce fait est intéressant car une flamme froide est particulièrement indiquée pour l'obtention de particules de faible dimensions.

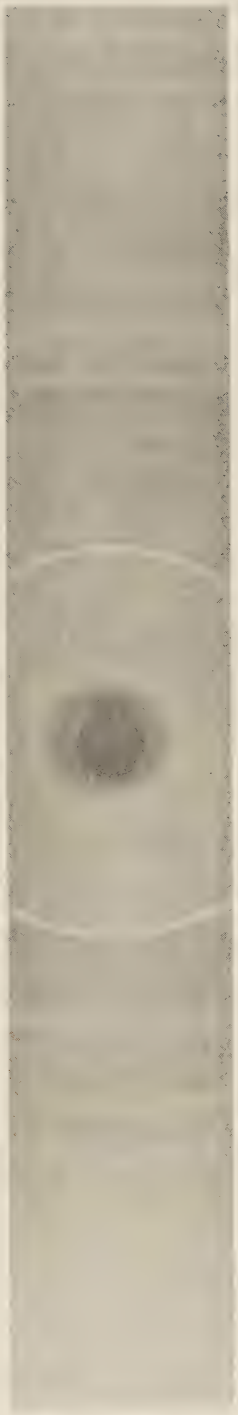


Diagramme X

Figure 9

Spectrographie d'Arc

Figure 10

Il est donc relativement aisé de préparer de l'anatase ayant une large surface spécifique ce qui présente un grand avantage lorsque les propriétés superficielles sont recherchées de préférence aux propriétés massiques.

L'anatase est également beaucoup plus active en catalyse que le rutile (32, 33). Il est d'autre part, intéressant de disposer d'un procédé de préparation conduisant à l'anatase qui peut être transformée facilement en rutile par réaction irréversible.

L'anatase est aussi avantageuse comme charge de fibres synthétiques car elle est beaucoup moins abrasive que le rutile.

III - Pureté - Densité - Teneur en matières volatiles

Les chlorures risquent de corroder à haute température les métaux constitutifs du chalumeau. Les produits de corrosion de la partie métallique du chalumeau pourraient donc contaminer le bioxyde de titane préparé dans la flamme. L'étude de l'anatase par spectrographie d'arc en courant continu conduit au cliché 1 de la figure 10. Le cliché 2 est celui d'une anatase pure Merck. Les deux oxydes ont des spectres d'arc sensiblement identiques. Quelques raies d'intensité faible indiquent la présence de Mg, Si, Al, Fe. Ces impuretés sont en concentrations inférieures à 10 parties par million.

L'anatase préparée dans le chalumeau oxhydrique peut donc être qualifiée de très pure.

L'oxyde contient des matières volatiles adsorbées. Celles-ci sont constituées par la vapeur d'eau et l'acide chlorhydrique formé dans la flamme et éventuellement par les composés oxychlorés du titane provenant de l'oxydation incomplète du chlorure.

La teneur en matières volatiles ne dépend pas de la température de la flamme. Elle est comprise entre 6 et 10 %. Après traitement pendant

12 heures à 200° C sous vide, l'oxyde ne contient plus d'eau adsorbée physiquement comme l'indique le titrage à l'aide du réactif K-Fisher. La présence d'ions chlore est confirmée par l'analyse qualitative. Un peu de bioxyde de titane, est mis en suspension dans l'eau distillée additionnée d'acide nitrique. Après décantation, l'addition de nitrate d'argent provoque un trouble blanc dû à la précipitation du chlorure d'argent. Pour toutes les études ultérieures de l'oxyde, il est nécessaire d'éliminer ces ions Cl^-. Ceux-ci peuvent en particulier modifier les mécanismes réactionnels lorsque l'oxyde est utilisé comme catalyseur. Pour éliminer les chlorures, l'oxyde est placé dans une nacelle hémicylindrique mise elle-même dans un four ouvert à l'air. Après un traitement de 72 heures à 300° C le solide est exempt de chlorures. Cette manipulation a été nommée standardisation.

Enfin, la densité des poudres a été mesurée avec un pycnomètre pour substances solides, le liquide pycnométrique étant le benzène. Les substances adsorbées (HCl, Cl^-, H_2O) ont été au préalable désorbées par standardisation et traitement sous vide à 200° C. La densité mesurée est voisine de 3,92 quel que soit le débit du chlorure et la flamme choisie pour la préparation de l'oxyde. Cette valeur de la densité confirme bien que le solide préparé dans le réacteur à flamme est constitué essentiellement par de l'anatase (densité de l'anatase = 3,84 ; densité du rutile = 4,26).

IV - Utilisation du réacteur à flamme avec un réactif solide

La méthode de préparation du bioxyde de titane qui vient d'être décrite conduit quelle que soit la flamme employée, à de l'anatase sous forme de particules dont le diamètre n'excède pas 0,3 micron. Or, il peut être intéressant dans certains cas de disposer d'échantillons constitués de particules ayant un diamètre supérieur (pour l'étude du frittage, par

exemple). De plus, il est nécessaire de vérifier la possibilité de préparer du rutile par la méthode du chalumeau.

Par réinjection dans la flamme oxhydrique d'alumine obtenue dans le réacteur à flamme, CUER (20) a pu préparer des particules de 1 à 60 microns, constituées d'alumine de forme delta, théta et alpha. Nous avons donc appliqué la même méthode au bioxyde de titane.

A - Conditions expérimentales

Le dispositif de préparation est identique à celui utilisé pour l'alumine. Le courant d'oxygène préchauffé traverse un lit fluidisé d'oxyde de titane qu'il entraîne dans la buse centrale du chalumeau. Afin d'avoir un débit constant d'oxyde, il est nécessaire de faire varier le débit d'oxygène à travers la poudre au fur et à mesure de la disparition de celle-ci. La température de la flamme est maintenue constante en injectant par la buse n° IV du chalumeau le complément de comburant.

Les expériences ont été réalisées en utilisant comme réactif de l'anatase constituée de particules ayant un diamètre de 139 et 300 Å. Des flammes ayant un taux d'hydrogène de 16, 31,5 et 58 % ont été employées.

B - Résultats

a) Flamme à 58 % d'hdyrogène

Après plusieurs heures de manipulation, il est possible de recueillir dans le précipitateur électrostatique quelques grammes d'une poudre blanche dont le volume apparent est faible. Le rendement de l'opération est limité.

L'examen de la poudre au microscope optique montre que celle-ci est composée de particules sphériques dont le diamètre est élevé : 8 à 15 microns (cliché 2 de la figure 3). Un décompte statistique a été effectué sur les microphotographies de ces échantillons. Les courbes de répartition des diamètres en fonction de la fréquence indiquent que les particules sont très sensiblement homodispersées (figure 11). Le diamètre moyen des particules est de 12 microns.

La granulométrie de l'oxyde de départ n'intervient pratiquement

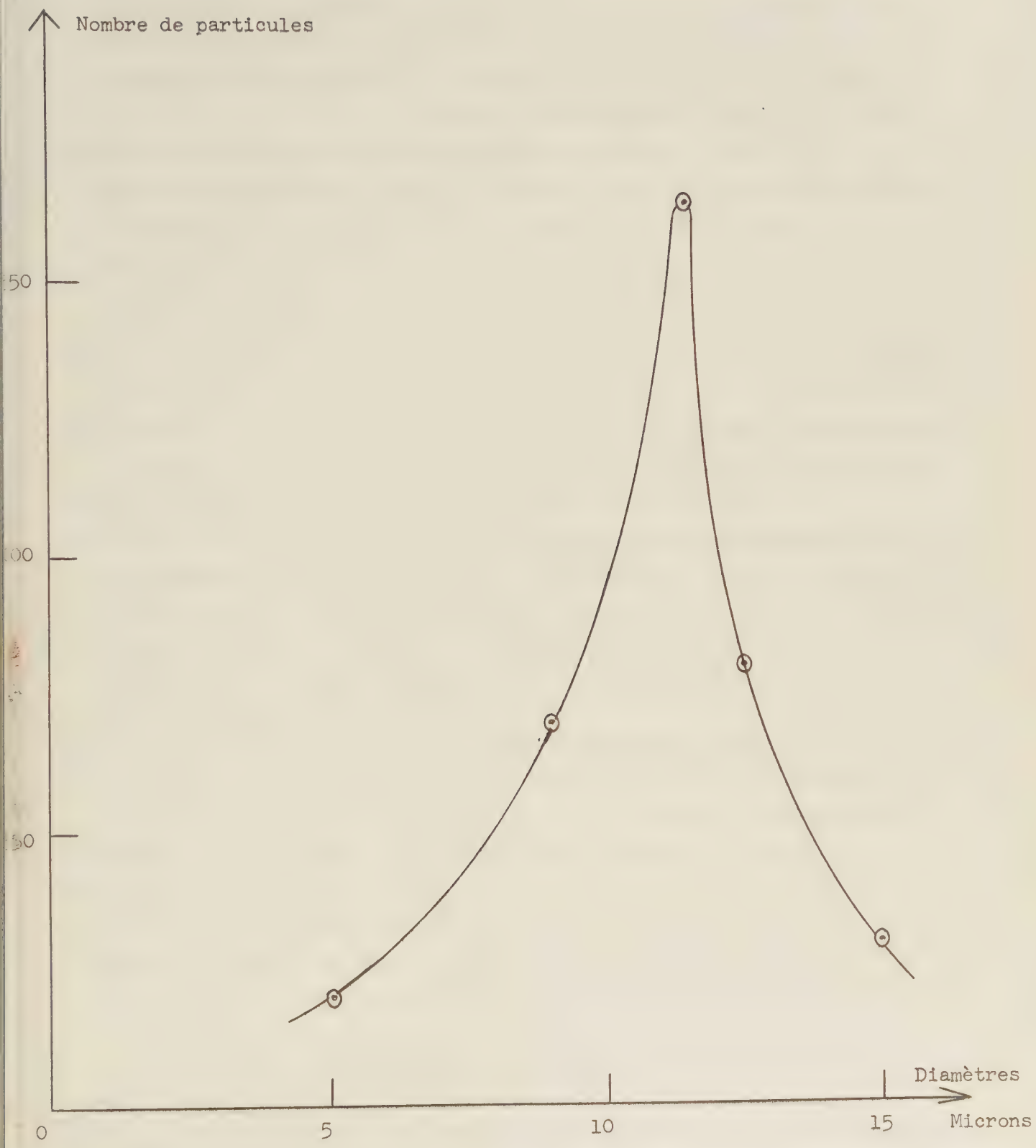


Figure 11

pas sur le diamètre des particules obtenues. Le seul paramètre susceptible de faire varier ce diamètre est la vitesse de passage du réactif dans la flamme. Celle-ci est fonction du débit d'oxygène à travers le lit fluidisé et de la taille des buses du chalumeau.

La surface spécifique des échantillons a été calculée par les méthodes statistiques. Elle est de 0,200 m^2/g pour les échantillons de diamètre moyen égal à 12 μ et préparés à partir de particules de diamètre moyen égal à 300 Å. Par contre, la surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T. d'adsorption de krypton à la température de l'azote liquide est de 0,740 m^2/g. Les sphères obtenues ne semblent donc pas lisses mais présentent des rugosités dues probablement à un refroidissement plus lent du centre que de la surface de la particule. Le refroidissement n'étant pas homogène, des tensions se créent à la surface et doivent entraîner des glissements ou des cassures. Le facteur de rugosité est ici égal à 3,7.

La structure des échantillons préparés dans le réacteur à flamme a été déterminée au moyen de la diffraction des rayons X. L'examen des clichés obtenus permet de conclure que l'oxyde est constitué d'anatase et de rutile. Une seule espèce de particules étant présente, il est nécessaire d'admettre que chaque sphère contient à la fois de l'anatase et du rutile. Le centre de la sphère se refroidissant plus lentement, il est logique de penser qu'il est constitué de rutile, la surface étant constituée d'anatase.

Des résultats analogues avaient été trouvés lors de la réinjection de l'alumine (20). Le solide obtenu est constitué dans ce cas, d'alumine θ d'alumine α et d'alumine δ .

Enfin, l'étude par spectrographie d'arc montre que les échantillons contiennent de faibles traces de Mg, Si, Al (de l'ordre de 10 p.p.m.) et des traces de fer (100 p.p.m.). La teneur en fer est donc un peu supérieure à celle du produit initial. Il est vraisemblable que ces traces de fer proviennent d'une abrasion des buses du chalumeau.

b) Flammes à 16 et 31,5 % d'hydrogène

Les particules obtenues sont constituées essentiellement d'anatase. Leur diamètre est environ 10 fois plus grand que celui des sphères initia-

les. A coté de particules sphériques des amas sont observés sur les microphotographies. Il est vraisemblable que la température de ces flammes est trop faible pour provoquer une fusion suffisante de l'oxyde dont le passage dans la zone chaude est trop rapide. Ces faits confirment bien que le grossissement des grains est dû à une fusion de ceux-ci et à une trempe rapide à la sortie de la zone réactionnelle.

En résumé, nous avons étudié la préparation du bioxyde de titane par décomposition du tétrachlorure de titane dans la flamme oxhydrique d'un chalumeau à diffusion.

Après avoir mis au point une méthode de purification du chlorure, nous avons réalisé l'oxydation de celui-ci dans un réacteur à flamme. Le solide obtenu est une poudre blanche constituée par des particules d'anatase, sphériques, non poreuses et de granulométrie régulière. Le diamètre des particules peut varier à volonté de 150 à 3000 Å. De plus, les échantillons sont d'une grande pureté.

Les matières non décelables par spectrographie ont fait l'objet d'analyses chimiques qui ont mis en évidence la présence d'eau et d'ions Cl^-. Les chlorures sont éliminés grâce à une "standardisation" à 300° C dans un courant d'air pendant 72 heures. L'eau est désorbée par traitement sous vide pendant 15 heures à 200° C.

L'influence du débit de chlorure et de la température de la flamme sur la dimension des particules a été envisagée. Nous avons pu montrer que la taille des particules dépend de la température de la flamme et du débit de chlorure. Ainsi, pour un débit de chlorure donné, la flamme la plus chaude (3000° K) fournit les particules de gros diamètre, alors que la flamme la plus froide (1700° K) conduit à des échantillons bien plus fins. De même, pour une température de flamme déterminée, les solides les plus dispersés sont obtenus avec les débits les plus faibles en chlorure.

Enfin, en comparant les résultats obtenus pour la préparation de l'alumine (20) et pour l'élaboration du bioxyde de titane, il semble que le mécanisme de formation de l'anatase corresponde à la réaction :

$$TiCl_4 + O_2 \rightleftarrows TiO_2 + 2\ Cl_2$$

La forme sphérique des particules serait due à une trempe des gouttelettes liquides dont la rapidité expliquerait la formation d'anatase, forme cristalline stable à basse température.

Enfin, il a été possible de préparer par réinjection de particules fines de TiO_2 dans la flamme oxhydrique des particules ayant un diamètre supérieur à 10 microns. Celles-ci sont constituées d'un mélange d'anatase et de rutile.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES PROPRIETES DU BIOXYDE DE TITANE PREPARE DANS LE REACTEUR A FLAMME

Chapitre 1

TRAVAUX ANTERIEURS RELATIFS AUX PROPRIETES DU BIOXYDE DE TITANE

Peu de composés ont des propriétés physiques aussi intéressantes et variées que le bioxyde de titane. Les travaux concernant ces propriétés sont rassemblés dans de très nombreuses publications. Les unes traitent de recherches sur la structure cristalline et la constante diélectrique du rutile pur (40) tandis que d'autres font état d'études sur la semi-conductivité (30) les propriétés électroniques et magnétiques (41), les phénomènes d'absorption optique (42) d'échantillons réduits ou dopés.

Une bibliographie très complète des travaux effectués jusqu'en 1958 sur le bioxyde de titane a été faite par GRANT (40). Une grande partie de cette publication est consacrée aux propriétés électroniques et aux défauts de structure du rutile, sujets qui constituent le principal domaine d'intérêt du TiO_2.

Il est en effet, bien connu que le rutile sous forme de monocristaux soumis à un traitement thermique à l'air à une température de 1500° C, devient bleu sombre et présente les propriétés d'un semi-conducteur du type n (17, 18). La plupart des auteurs s'accordent pour conclure que la présence

de centres colorés dits centres F (17) est due à la formation de défauts du réseau dont la nature n'est pas encore bien définie (43, 44).

Il a été aussi montré que les poudres de rutile acquièrent une coloration bleu-gris lorsqu'elle sont soumises à un traitement thermique entre 300 et 550° C sous 10^{-5} mm Hg (45). Cependant, les conditions d'apparition des centres F ne sont pas encore élucidées. Elles doivent être liées à la fois à la température de traitement du rutile et à l'histoire du solide (46).

I - Non-stoechiométrie du bioxyde de titane bleu

REYERSON et HONIG (45) étudiant l'adsorption de NO_2-N_2O_4 par le rutile observent à la fois une chimisorption et une adsorption physique de ce gaz. L'accroissement de la température a pour effet d'augmenter la chimisorption et de diminuer par ailleurs l'adsorption physique. Ils en concluent que le rutile utilisé présente un déficit en oxygène, ce déficit étant exalté lorsque le solide est chauffé à 400° C sous une pression de 10^{-5} mm Hg (il est alors bleu). L'adsorption de NO_2 permet de calculer le nombre de défauts par la mesure de la quantité de NO formé. Les mêmes auteurs confirment ces résultats en étudiant les variations de la susceptibilité magnétique du système NO_2 - N_2O_4 - rutile (44). Ils trouvent en particulier que la susceptibilité magnétique de l'échantillon décroît durant l'adsorption de NO_2. Or EHRLICH (30) avait montré que les propriétés magnétiques des oxydes de titane dépendent de leur composition. En particulier, la susceptibilité magnétique pour :

$TiO_{1,90}$	est de	1,60	10^{-6} CGS
$TiO_{1,97}$	-	0,65	-
TiO_2	-	0,08	-

L'ensemble de ces résultats tend donc à montrer que le rutile chauffé dans le vide ou sous atmosphère réductrice est non-stoechiométrique par défaut d'oxygène.

D'ailleurs, plusieurs autres faits sont en faveur de l'hypothèse de changement de stoechiométrie en surface, émise par REYERSON et HONIG.

D'après les résultats acquis par RUFF (47) et SHUSTERIUS (48) sur les changements de structure du rutile, d'autres chercheurs (49, 50) mesurent la variation de la conductivité électrique de TiO_2 en fonction de la température. Ils observent un brusque accroissement de la conductivité lorsque les échantillons sont chauffés entre 400 et 800° C sous atmosphère d'hydrogène. Ce résultat ne peut s'expliquer que par une réduction du solide.

Un changement des propriétés conductrices et diélectriques du rutile est d'autre part observé lorsque le solide est chauffé sous vide (51). Aucune variation de ces propriétés n'apparaît lorsque le rutile est chauffé sous atmosphère d'oxygène. VERVEY et BRÜGEL (52, 53) qui ont mesuré les propriétés diélectriques du rutile attirent eux aussi l'attention sur l'existence d'une non-stoechiométrie après le traitement thermique sous vide de ce solide.

Plus récemment, SANDLER (46) étudiant la conversion ortho-para de l'hydrogène sur les solides diamagnétiques met en évidence un défaut de structure du rutile dû aux lacunes d'oxygène. En effet, un accroissement de la vitesse de conversion ortho-para est observé lorsque le rutile est chauffé sous vide. Ceci démontre (54) qu'il y a apparition d'un paramagnétisme dû aux électrons quasi libres en surface après le départ des atomes d'oxygène.

Malgré l'hypothèse de GEBHARDT et HERRINGTON (55) qui prétendent que le changement de couleur du rutile ainsi que la non-stoechiométrie de celui-ci sont dus à des vapeurs de graisse organique contaminant la surface du solide, il semble acquis que le défaut de structure du rutile (déficit d'oxygène) provient de la réduction partielle du solide, à haute température. La formation de rutile non-stoechiométrique peut s'écrire :

$$Ti\,O_2 \rightleftarrows Ti\,O_{2-x} + \frac{x}{2}\,O_{2(g)}$$

II - Défauts de structure du rutile

Le bioxyde de titane chauffé sous atmosphère réductrice ou sous pression réduite, acquiert un certain nombre de défauts de structure dont

il est nécessaire de préciser la nature. Deux hypothèses peuvent être formulées.

a) Le défaut de structure est lié à la formation de lacunes d'oxygène (L_a), les deux électrons associés à l'oxygène entraînant la formation de sites Ti^{3+} en position réticulaire normale, ce qui s'écrit (56) :

$$2\ Ti^{4+} + O^{--} \rightleftarrows L_a + 1/2\ O_2 + 2\ Ti^{3+} \quad (1)$$

$$L_a + Ti^{3+} \rightleftarrows Ti^{4+} + L_a^{-} \quad (2)$$

$$L_a^{-} + Ti^{3+} \rightleftarrows Ti^{4+} + L_a^{--} \quad (3)$$

L_a^{-} est une lacune anionique ayant capté un électron

L_a^{--} " " " " " " deux électrons.

b) Le défaut de structure peut provenir de la formation d'ions ou atomes de titane interstitiels suivant la réaction :

$$Ti^{4+} + 2\ O^{--} \rightleftarrows Ti_{int}^{4+} + 4\ e^{-} + O_{2\ gaz} \quad (4)$$

et $$Ti^{4+} + 4\ e^{-} \rightleftarrows Ti_{int}$$

où Ti_{int}^{4+} désigne un ion titane en position interstitielle.

Jusqu'en 1959, la majorité des auteurs pensait que le modèle a) était le seul acceptable. L'existence de lacunes anioniques ayant capté un ou deux électrons est mise en évidence par des mesures d'énergie d'activation pour la résistivité électrique (57) et pour l'absorption optique (42). De même, les reprises de poids dans l'oxygène semblent accréditer cette thèse (52). Les calculs thermodynamiques indiquent également que le produit de la décomposition de l'oxyde n'est pas le métal libre, mais que c'est la formation de lacunes d'oxygène qui doit être retenue (59, 60).

Plus récemment, KOFSTAD (61) par des mesures de reprise de poids dans l'oxygène, COUROVA (62) par des expériences d'absorption optique,

FREDERISKE (63) par l'étude des propriétés électriques (en particulier par des mesures de l'effet Hall) du rutile, montrent que le schéma a) rend compte de leurs observations.

C'est en 1959 que les travaux de TOR HURLEN (64) ont amené quelques doutes sur la validité du premier mécanisme proposé. En effet, cet auteur confirme le second mécanisme, en se basant sur des mesures de conductivité et de densité, sur des observations de changement de couleur, sur des réactions d'oxydation réalisées avec le rutile et sur des considérations structurales. L'argument le plus sûr en faveur de cette hypothèse est d'ailleurs d'ordre structural puisque le réseau du rutile contient des positions interstitielles favorables pour les ions titane (64, 65).

Les derniers travaux relatifs aux défauts de structure du rutile sont l'oeuvre de KOFSTAD (61) et YAHIA (56). Ceux-ci, appliquant la loi d'action de masse aux équilibres 1 , 2 , 3 et 4 trouvent que,

- en considérant le modèle faisant intervenir les lacunes en oxygène, la concentration en Ti^{3+} (c'est à dire en défauts d'oxygène) est proportionnelle à $p_{O_2}^{-1/2}$ ou $p_{O_2}^{-1/4}$ ou $p_{O_2}^{-1/6}$ suivant l'importance relative des équilibres 1 , 2 ou 3 . ASSAYAG (66), KOFSTAD (61), BUESSEM et BUTLER (59), EARLE (43) et HAUFFE (17) retrouvent ces résultats expérimentalement par des méthodes diverses.

- en envisageant la formation de titane interstitiel selon l'équilibre 4 , la concentration en défauts doit être proportionnelle à $p_{O_2}^{-1/5}$ loi qui est démontrée expérimentalement par HURLEN (64).

Il apparaît donc que les deux mécanismes a) et b) sont également probables. C'est notamment l'opinion de YAHIA. D'après ses derniers travaux (56), le mécanisme avec lacunes anioniques interviendrait aux pressions inférieures à 10 mm Hg alors que celui avec ions titane interstitiels interviendrait aux pressions supérieures.

Le rutile, paraît donc comporter deux types de défauts. Alors que l'étude du rutile semi-conducteur de type n a été faite très largement, les travaux concernant TiO_2 semi-conducteur de type p sont très peu nombreux. Seuls RUDOLF (67) et YAHIA (56, 68) étudiant le rutile contenant du fer ou de l'aluminium ont pu mettre en évidence l'apparition de défauts positifs. Ceux-ci seraient constitués d'après KOFSTAD (69) par de l'oxygène en position interstitielle. D'après le même auteur il est possible que le rutile pur présente la semi-conductivité de type p pour des pressions d'oxygène supérieures à 1 atmosphère.

A notre connaissance, peu de recherches ont été entreprises sur les défauts de structure de l'anatase. Il est pourtant intéressant de comparer à cet égard les deux formes cristallines les plus connues du bioxyde de titane. L'anatase présente de plus l'intérêt d'être facilement obtenue dotée d'une grande surface spécifique et d'être en général beaucoup plus active en catalyse que le rutile. L'anatase préparée par le procédé du chalumeau oxhydrique a des propriétés très intéressantes à ce point de vue. En effet, elle présente une grande surface spécifique, ses particules sont homodispersées, de forme sphérique, sans porosité interne et elle est pure.

Or, beaucoup d'études des propriétés du rutile ont été faites avec des échantillons dont la pureté était assez faible, ce qui diminue considérablement la portée de ces travaux (58).

L'utilisation de poudre d'anatase pure de granulométrie très régulière est donc tout à fait indiquée pour l'étude des défauts de structure du bioxyde de titane.

Après avoir déterminé la structure électronique du composé préparé dans le réacteur à flamme, il importe d'établir un lien éventuel entre cette structure et les propriétés catalytiques du solide, recherche qui constitue actuellement l'un des problèmes les plus importants de la catalyse hétérogène. Il existe de nombreux exemples tendant à démontrer qu'une modification de la structure électronique de certains catalyseurs influe sur leurs propriétés catalytiques. Ainsi, WOLKENSTEIN (6), DOWDEN (3), AIGRAIN et DUGAS (7),

BOUDART (8) HAUFFE (9) (10) et SCHWAB (11) ont formulé des théories électroniques de la catalyse, mettant l'accent sur les relations existant entre les propriétés catalytiques des semi-conducteurs et les phénomènes électroniques apparus à leur surface. Ces théories furent en particulier confirmées par quelques travaux récents (70) montrant qu'il existe une corrélation entre les propriétés électriques et catalytiques du bioxyde de titane utilisé comme masse de contact dans la réaction de décomposition de l'alcool isopropylique. Par contre, d'autres travaux montrent que ces théories ne sont pas applicables dans de nombreux cas (5, 71, 72, 73, 16).

Nous nous sommes donc proposé d'utiliser l'anatase de structures électroniques diverses comme catalyseur d'une réaction impliquant en principe des transferts électroniques. Comme il est montré plus loin, il est possible de modifier les propriétés électroniques de ce solide, de façon à avoir affaire à un semi-conducteur soit du type n, soit du type p. Les différences de comportement éventuelles des différents types d'oxyde ne peuvent provenir que des modifications de la structure électronique des catalyseurs puisque la structure cristalline (anatase) et la texture ne sont pas modifiées par des traitements thermiques à des températures n'excédant pas 600° C. Le test catalytique choisi est la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone :

$$CO + 1/2\ O_2 \rightleftarrows CO_2$$

Chapitre 2

APPAREILLAGES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - Balance McBain

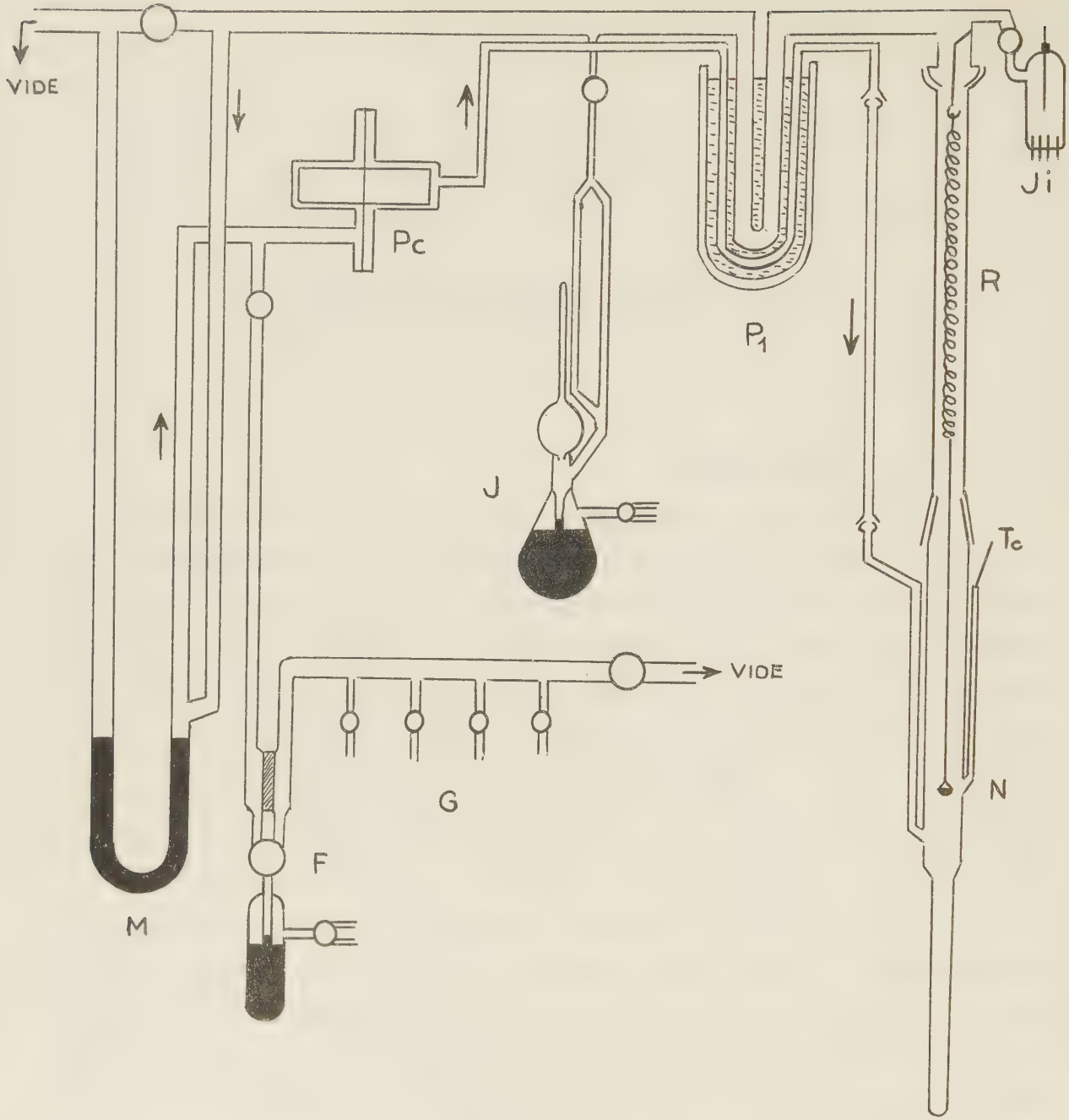
Le bioxyde de titane devient non-stoechiométrique lorsqu'il est chauffé à haute température soit sous vide, soit sous atmosphère réductrice. Pour étudier les défauts de structure de l'anatase, il est donc nécessaire de disposer d'un appareillage où puisse être réalisée une pression réduite (de l'ordre de 10^{-6} mm Hg). La méthode la plus indiquée pour déterminer le déficit éventuel en oxygène des oxydes "réduits" est celle utilisée par ANDERSSON (38) et HONIG (58) qui mesurent l'accroissement en poids des échantillons lorsqu'ils sont réoxydés jusqu'à la composition maximum TiO_2. Une méthode gravimétrique permet en effet, de déterminer directement par la variation de poids du solide, la quantité d'oxygène recombinée.

D'autre part, la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone s'accompagne d'une diminution de la pression. La mesure des variations de la pression en fonction du temps permet de suivre la cinétique de cette réaction. Il est donc nécessaire de disposer d'une enceinte réactionnelle à volume constant. La technique thermo-gravimétrique peut aussi donner dans ce cas des renseignements sur l'évolution pondérale du catalyseur.

La balance du type McBain permet de réaliser ces deux types d'expériences. Cet appareillage a été décrit de nombreuses fois, notamment par MARCELLINI (74) et se compose de trois parties,

a) un groupe de pompage constitué d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion de mercure,

b) la balance et le circuit réactionnel schématisés sur la figure 12. Le tube laboratoire, et la nacelle sont en quartz afin de pouvoir porter



M = manomètre à mercure

F = valve de Fugassi

P_c = pompe à circulation

J = jauge McLeod

G = rampe à gaz

P_1 = piège

Ji = jauge à ionisation

R = ressort

T_c = thermo-couple

N = nacelle contenant échantillon

Figure 12 - Balance Mc Bain et circuit réactionnel

l'échantillon aux températures élevées (400 à 1000° C). Le ressort de quartz est maintenu à une température constante (au 1/10° près) par l'intermédiaire d'un thermostat et d'une jaquette à circulation d'eau. En effet, les variations de température de 1° entraînent des variations de l'élongation du ressort de l'ordre de 5/100 mm. Les variations de poids sont suivies en mesurant les variations d'allongement du ressort à l'aide d'un cathétomètre dont la précision est de 1/100 mm. Les mesures d'extension du ressort sont toujours faites à température ambiante et sous pression réduite (10^{-6} mm Hg) afin d'éviter les erreurs dues à la poussée d'Archimède et à la pression radiométrique. Les ressorts employés ayant une sensibilité de l'ordre du mg par mm, il est possible de mesurer des variations de poids voisines de 1/100 mg.

Pour l'étude de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, le tube laboratoire décrit par RUE (75) a été employé. Il permet en effet d'utiliser une plus grande quantité de catalyseur et de contrôler plus efficacement la température exacte de celui-ci. La pression des gaz est mesurée par une jauge à ionisation pour des pressions inférieures à 10^{-4} mm Hg, par une jauge McLeod pour les pressions comprises entre 10^{-4} et 3 mm Hg et par un manomètre à mercure pour les pressions supérieures.

c) les dispositifs de stockage et d'introduction des gaz dans l'enceinte réactionnelle. Tous les gaz utilisés ont été fournis par la Société l'AIR LIQUIDE et sont purs à 99,98 %.

II - Mesure des conductivités électriques

Afin de compléter les résultats acquis par la méthode thermogravimétrique, les mesures de la conductivité électrique du bioxyde de titane ont été également réalisées. La cellule de conductivité imaginée par ARGHIROPOULOS (5) a été utilisée à cet effet.

Les échantillons sont placés entre deux électrodes de platine. L'électrode supérieure est mobile et solidaire d'une ampoule remplie de mercure, ce qui permet d'exercer une pression constante sur le solide pulvérulent au cours de l'expérience. Sur chacun des disques de platine sont soudés électriquement deux fils de chromel-alumel pouvant servir de thermocouples ou de conducteurs pour la mesure des résistances, mesure faite en courant continu grâce à un

iso R-mètre Lemouzy ou en courant alternatif à l'aide d'un pont Leeds et Northup. Le signe de l'effet Seebeck est observé en créant un gradient de température entre les deux électrodes. Suivant la nature des porteurs de charge - électrons ou trous positifs - l'électrode la plus froide prend une charge négative ou positive.

Il est possible de réaliser dans cette cellule un vide poussé (10^{-6} mm Hg) ou des atmosphères contrôlées par des dispositifs analogues à ceux utilisés pour la balance McBain. L'appareillage de mesure des conductivités a pu être utilisé au cours de l'oxydation catalytique de CO.

Les oxydes étudiés ont une surface spécifique élevée. Il est donc certain que les mesures effectuées se rapportent uniquement aux propriétés électriques superficielles de ces solides.

Chapitre 3

ETUDE DES DEFAUTS DE STRUCTURE DE L'ANATASE PREPAREE DANS LE CHALUMEAU OXHYDRIQUE

Les caractéristiques des échantillons d'anatase utilisée au cours de cette étude sont mentionnées dans le tableau 5.

Tableau 5

N°	Teneur en hydrogène de la flamme oxhydrique	Surface spécifique m^2 / g	Diamètre moyen des particules Å
1	58 %	6	2530
2	58 %	24	633
3	16 %	82	185
4	"	88	173
5	"	93	163
6	"	109	139

Avant toute manipulation, la poudre a été standardisée puis désorbée par chauffage sous vide à 200° C pendant 15 heures.

I - Etude thermogravimétrique

A - Anatase pulvérulente

Lorsque les différents échantillons de bioxyde de titane blanc sont soumis à un traitement thermique sous vide poussé (10^{-6} mm Hg), ils deviennent gris dès 250° C puis bleus à 500° C, au bout de quelques heures (2 environ). Même après un traitement de 12 h à 500° C la surface spécifique et la structure cristalline de l'oxyde restent inchangées. Si par contre la température du traitement sous vide est portée à 915° C, pendant 12 heures, les échantillons perdent progressivement leur coloration et deviennent très légèrement bleutés. Les clichés X indiquent alors la structure cristalline du rutile. La surface spécifique mesurée représente 1/5 de celle de l'anatase initiale. La transformation de phase anatase-rutile est donc complète à 915° C. Le rapport 1/5 des surfaces correspond également aux valeurs données dans la littérature (33).

Dans le cas du rutile, une coloration bleue est caractéristique d'une non-stoechiométrie par défaut d'oxygène. Il est donc logique de penser que la couleur bleue de l'anatase est aussi l'indice d'un déficit en oxygène après traitement à 500° C sous vide. En effet, l'oxyde redevient blanc lorsque de l'oxygène est introduit à 500° C dans l'enceinte réactionnelle. Cependant, aucune reprise de poids n'est alors observée à la balance McBain, aux erreurs de mesure près. Il faut enfin noter que la coloration bleue est d'autant plus accentuée que la taille des particules est plus faible.

B - Comprimés d'anatase

Il est connu depuis un certain nombre d'années que les raisons de la réactivité physico-chimique des solides doivent être recherchées dans :

- l'existence d'un état amorphe ou imparfaitement cristallisé
- les contraintes du réseau cristallin
- l'existence d'une forme allotropique ou polymorphique instable
- l'existence d'une large surface spécifique.

En effet, les solides mal cristallisés et à la limite amorphes possèdent un excès d'énergie réticulaire. De même, les solides divisés ayant une

large surface spécifique possèdent un excès d'énergie superficielle. Les ions qui se trouvent à la surface du solide ont une énergie de liaison plus faible que celle qui lie les ions à l'intérieur de celui-ci. La réactivité physico-chimique doit être particulièrement exaltée lorsque le solide est amorphe et à l'état divisé (15).

L'écart à la stoechiométrie de l'anatase chauffée sous vide à 500° C n'a pu être mise en évidence thermogravimétriquement lorsque les échantillons étaient sous forme de poudre. Il est logique de penser que la création d'un désordre superficiel dans le réseau du solide par application de contraintes peut exalter la non-stoechiométrie jusqu'à la rendre décelable par des mesures gravimétriques. La méthode la plus simple pour créer une contrainte consiste à soumettre l'anatase pulvérulente à une compression à sec dans une matrice sous des pressions élevées. La poudre d'anatase a donc été comprimée dans une matrice flottante démontable, à double effet, décrite par JUILLET (76). La vitesse de mise sous pression a été de 1' 30", la durée du maintient sous la pression de 4 T/cm^2 étant de 2'.

Les comprimés d'anatase deviennent bruns puis gris, puis bleus et enfin noirs bleutés lors d'un traitement sous vide à 500° C pendant 12 h. Alors que l'échantillon n° 1 comprimé est bleu-noir après ce traitement, l'échantillon n° 5 comprimé est franchement noir. Il semble donc, si l'on en juge par la coloration des comprimés qu'un écart à la stoechiométrie plus accentué a pu être créé après contrainte.

Mais, la non-stoechiométrie devient également décelable gravimétriquement. Lorsque de l'oxygène est ensuite introduit dans le tube laboratoire, à température ambiante, les comprimés restent noirs, tandis qu'à 500° C et pour une très faible pression d'oxygène (de l'ordre de 10^{-2} mm Hg) ils redeviennent blancs. Après un traitement à 500° C sous une pression d'oxygène de 160 mm Hg, des gains de poids très nets sont enregistrés à la balance McBain et sont indiqués dans le tableau 6.

Tableau 6

Echantillon	Diamètre moyen des particules Å	Gain de poids dans l'oxygène
1	2530	0,04 %
2	633	0,06 %
4	173	0,13 %
5	163	0,14 %
6	139	0,18 %

Il apparaît de ce tableau que le gain de poids dans l'oxygène, donc l'écart à la stoechiométrie après traitement sous vide à 500° C dépend de l'état de division de l'oxyde. Il est d'autant plus sensible que les particules sont plus petites.

Un comprimé redevenu blanc par traitement dans l'oxygène à 500° C ne reprend pas une couleur noire lorsqu'il est remis sous vide à cette température. Il devient gris mais aucune reprise de poids n'est observée lorsqu'il est réoxydé. Il est probable que la contrainte a été guérie au cours du premier chauffage du solide dans l'oxygène. Comme dans le cas de l'anatase pulvérulente ni la surface spécifique, ni la structure cristalline ne sont modifiées lorsque la température ne dépasse pas 600° C.

Il est possible de conclure que le chauffage sous vide de comprimés d'anatase provoque un départ mesurable d'oxygène. Les observations relatives au changement de couleur permettent de penser que le même phénomène doit se produire, mais à un dégré moindre, dans les échantillons non-comprimés. L'état de division associé à la création de contraintes par compression constituent les facteurs essentiels de la formation d'anatase non-stoechiométrique, après le traitement thermique sous pression réduite.

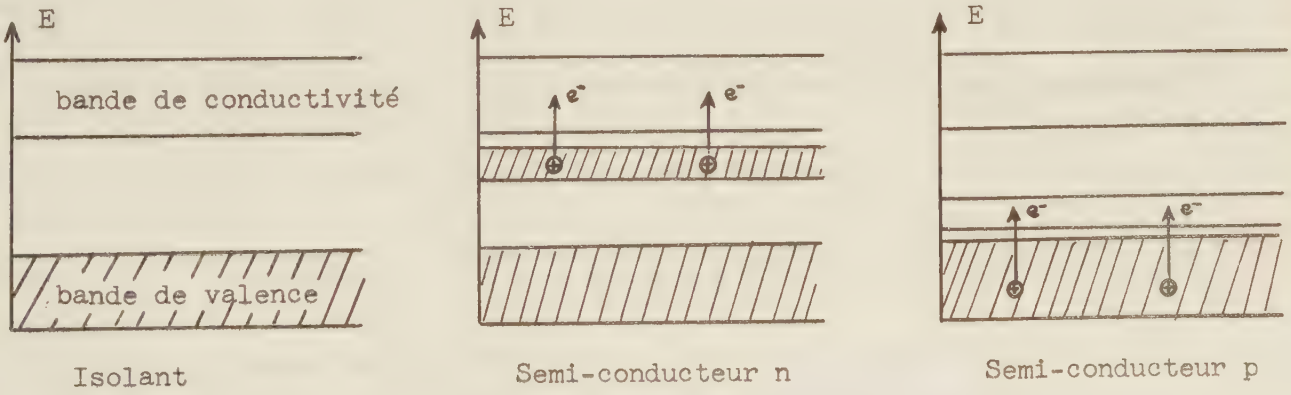
Les comprimés d'anatase non-stoechiométrique par défaut d'oxygène

perdent leur coloration noire et deviennent gris après traitement sous vide à 900° C pendant 12 h. Le même phénomène avait été constaté pour les échantillons pulvérulents. Une nouvelle perte de poids est enregistrée qui est de 0,13 % pour le solide n° 4 comprimé. Il a été possible d'identifier le titane métallique dans un miroir formé sur les parois froides du tube de la balance McBain ou de la cellule de conductivité. Mais aucune reprise de poids n'est décelable lorsque l'oxyde est traité par l'oxygène à 500° C. Une quantité assez importante de titane métallique se sublime donc aux températures supérieures à 500°C.

Le traitement thermique sous vide poussé d'anatase sous forme de comprimé, provoque donc le départ d'oxygène puis de titane. Il n'est pas impossible que ces deux phénomènes se produisent simultanément dans un certain domaine de températures.

II - Conductivité électrique

Le diagramme de bandes traduit une représentation bidimentionnelle de la structure électronique des semi-conducteurs. Les schémas relatifs aux trois types d'oxydes : isolants, semi-conducteurs n et semi-conducteurs p sont les suivants :



Dans un semi-conducteur n, un niveau donneur existe au voisinage de la bande de conductivité. Une excitation thermique, fait passer un électron de ce niveau plein dans la bande de conductivité vide. La conductivité électrique du solide est assurée par ces électrons.

Dans un semi-conducteur p, un niveau accepteur vide existe au voisinage de la bande de valence. Une excitation thermique fait passer un électron de cette bande pleine dans le niveau accepteur. Les trous positifs ainsi créés dans la bande de valence assurent la conductivité électrique du solide.

Les niveaux donneurs ou accepteurs sont dus à une non-stoechiométrie ou à la présence d'impuretés.

A - Mesure du pouvoir thermo-électrique (P.T.E.)

Les expériences ont été effectuées avec les échantillons n° 2 et n° 5. Le tableau 7 résume les résultats obtenus.

Tableau 7

		Après traitement sous vide à 500° C			Après traitement à 500° C sous 160 mm Hg d'O_2		
		Effet Seebeck Signe	Couleur	Valeur PTE à 500°C mv/0	Effet Seebeck Signe	Couleur	Valeur PTE à 500°C mv/0
Poudres	2	n	grise	$4,7\ 10^{-2}$	p	blanche	7,4
	3	n	blanche	$30\ 10^{-2}$	p	blanche	$2\ 10^{-3}$
Comprimé	2	n	blanche	$30\ 10^{-2}$	p	blanche	3
	3	n	noire	$30\ 10^{-2}$	p	blanche	$3\ 10^{-3}$

Après chauffage à 500° C, sous vide, l'anatase est semi-conductrice de type n. Cette propriété est observée quelle que soit la taille des particules, les échantillons étant soit pulvérulents soit comprimés. Le traitement provoque donc de départ prédominant d'oxygène puisque la conductivité est assurée essentiellement par les électrons comme le montre le signe de l'effet Seebeck.

Les échantillons réoxydés par l'oxygène sous une pression de 160 mm Hg à 500° C deviennent semi-conducteurs du type p. Ce phénomène est tout à fait nouveau et ne peut être attribué à la présence d'impuretés, l'anatase utilisée étant pure. L'oxygène doit donc se trouver en excès par rapport au titane dans le solide.

Enfin, l'oxyde chauffé directement à 500° C dans l'oxygène est semi-conducteur du type n. La création de défauts positifs est donc due au préchauffage à 500° C sous vide. Le changement du signe du pouvoir thermo-électrique peut être interprété suivant deux hypothèses.

1) Le traitement thermique à 500° C sous vide provoque le départ d'oxygène seulement. Dans ce cas, lorsque l'anatase devient bleue ou noire, sa composition est TiO_{2-x}. La réoxydation se traduisant par une recombinaison d'oxygène, un excès de celui-ci par rapport au titane serait fixé, peut être dans des positions interstitielles, et l'anatase aurait une composition correspondant à la formule TiO_{2+y}. Or, il a été montré (30, 58) que le bioxyde de titane ne peut avoir une teneur en oxygène supérieure à la formule TiO_2. De plus, l'anatase chauffée directement à 500° C dans l'oxygène reste semi-conductrice du type n. Donc, ce processus est peu probable.

2) Le traitement thermique sous vide à 500° C provoque à la fois le départ d'oxygène et de titane. Cette hypothèse rend très bien compte de tous les résultats obtenus. En effet, l'oxyde de titane traité sous vide à 500° C, aurait pour formule $Ti_{1-x}\ O_{2-y}$ avec $y > x$ ce qui explique le type n observé, les électrons de conductivité prédominant sur les trous positifs. Réoxydée, l'anatase a pour formule $Ti_{1-x}\ O_2$, d'où excès d'oxygène par rapport au titane et le type p mesuré.

Les trous positifs en nombre prédominant assurent alors la conductivité électrique. La création simultanée de deux types de défauts au cours du traitement thermique sous vide est confirmée par le fait que l'oxyde chauffé au préalable à 500° C dans l'oxygène est semi-conducteur du type n. Ceci tend à montrer que

- d'une part, aucun défaut de type p n'a été crée dans

ces conditions et ceux-ci n'apparaissent qu'après traitement sous vide,

- d'autre part, ces défauts de type p sont dus à un départ de titane. En effet, le titane ne peut être sublimé à 500° C sous atmosphère d'oxygène.

Enfin, l'apparition d'un miroir de titane sur les parois froides du tube réactionnel lorsque l'oxyde est chauffé sous vide à plus de 700° C, est un autre argument en faveur de la créaction de défauts de titane.

Ce processus est donc acceptable. Il confirme et précise les résultats acquis au cours de l'étude thermogravimétrique.

Il semble enfin, que l'oxyde préparé dans le chalumeau oxhydrique ne soit pas stoechiométrique et possède un léger déficit en oxygène. En effet, le signe de l'effet Seebeck de l'anatase placée sous vide et à température ambiante est négatif. Ceci est certainement dû au fait que TiO_2 prend naissance à haute température où l'équilibre $TiO_2 \rightleftarrows Ti + O_2$ est légèrement déplacé vers la droite. Comme ensuite le solide subit la trempe jusqu'à température ambiante et n'est réchauffé pendant la standardisation que jusqu'à 300° C, il risque de ne pas revenir entièrement à la composition d'équilibre, à température ambiante. Un autre argument en faveur de cette hypothèse réside dans le fait que la valeur du P.T.E. mesuré à température ambiante et sous vide passe de $Q < 10^{-4}$ mv/° pour l'échantillon n° 3 comprimé n'ayant subi aucun traitement à $Q = 25.10^{-4}$ mv/° pour le même échantillon traité 5 heures à 500° C sous une pression de 160 mm Hg d'oxygène. Ceci montre bien que l'oxyde non-stoechiométrique par défaut d'oxygène est réoxydé en partie lors du traitement à 500° C sous atmosphère d'oxygène.

En résumé, l'anatase préparée dans le chalumeau oxhydrique a une composition voisine de $TiO_{2-\varepsilon}$. Elle perd à la fois du titane et surtout de l'oxygène par traitement sous vide à 500° C, et admet comme formule $Ti_{1-x}\ O_{2-(\varepsilon+y)}$ avec $y+\varepsilon > x$ puis est réoxydée en $Ti_{1-x}\ O_{2-\varepsilon}$ lors d'un traitement à 500° C dans l'oxygène.

B - Variation avec la température de la conductivité de l'anatase

L'influence de la température sur la conductivité des semi-conducteurs est une de leurs propriétés les plus caractéristiques. Afin d'étudier

les variations de la conductivité avec la température plusieurs expériences ont été effectuées.

a) Chauffage jusqu'à 900° C

Après déshydratation à 200° C sous vide, l'anatase est chauffée rapidement sous vide jusqu'à 900° C puis maintenue à cette température pendant 15 heures. Elle est ensuite refroidie lentement jusqu'à la température ambiante. La représentation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température conduit aux courbes de la figure 13 relatives à une poudre (A) et à un comprimé (B) (échantillon n° 3). La conductivité très faible jusqu'à 150° C augmente considérablement aux températures supérieures. Pour un comprimé, la conductivité varie moins à partir de 400° C. Les droites correspondant au refroidissement présentent une faible pente négative. Les courbes de montée en température ne représentent pas le phénomène équilibré car le chauffage est rapide. Par contre les droites de refroidissement lent correspondent à un processus réversible. En effet, si les échantillons sont réchauffés à 900° C sous vide puis refroidis, les valeurs de la conductivité aux différentes températures sont les mêmes.

Il existe une grande similitude entre ces courbes et celles obtenues par ARGHIROPOULOS (5) pour ZnO traité dans les mêmes conditions. Il semble que, comme dans le cas de l'oxyde de zinc, les courbes de montée en température rendent compte de la formation prédominante de défauts négatifs. Cependant, comme il a été indiqué plus haut, la conductivité de l'anatase peut être assurée par les électrons et les trous positifs. Aussi est-il nécessaire pour interpréter les résultats des mesures de conductivité de faire intervenir le signe et la valeur de l'effet Seebeck.

L'oxyde est semi-conducteur de type n dans tout le domaine de température considéré. Les valeurs du pouvoir thermoélectrique ont été mesurées au cours du chauffage (tableau 8).

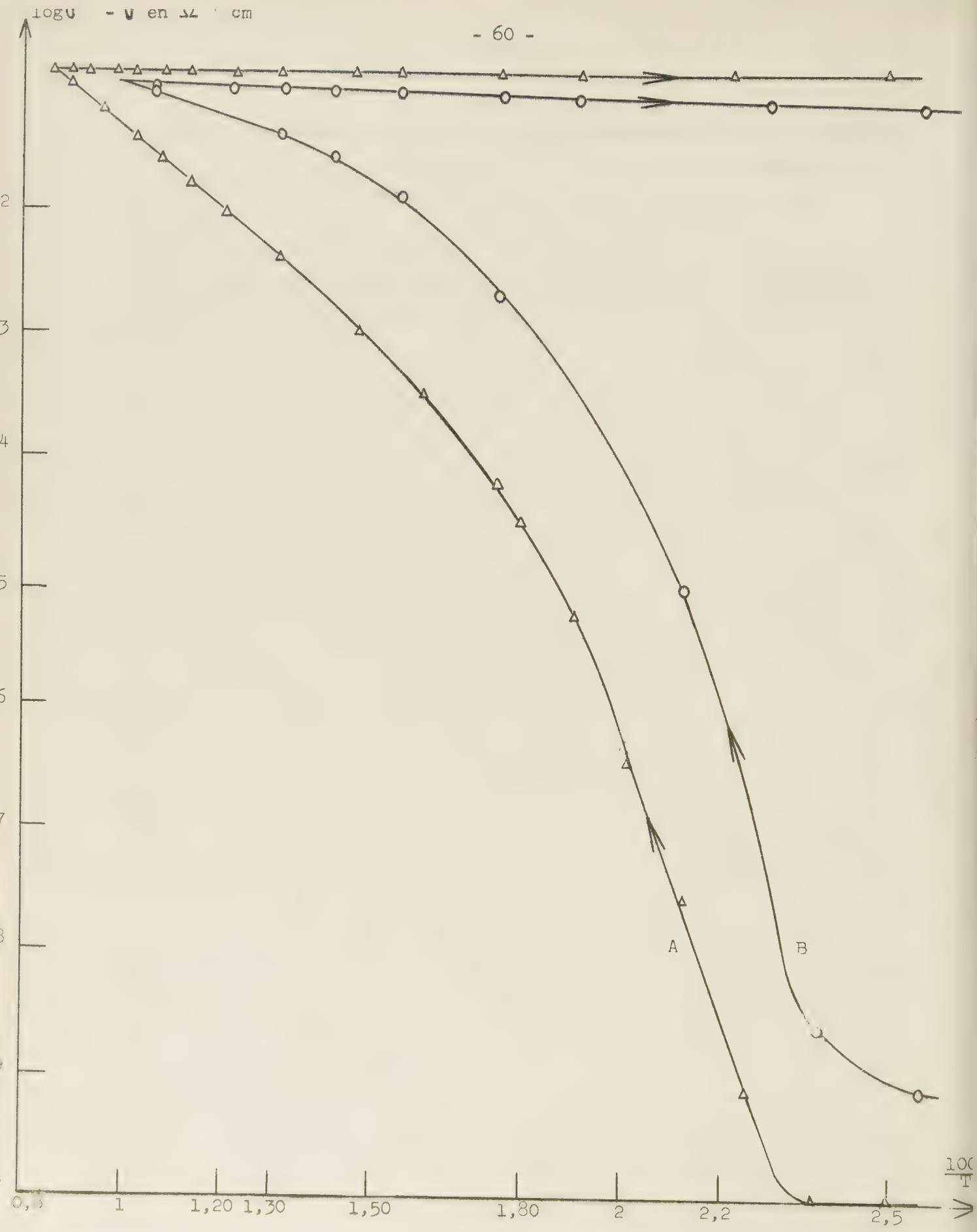


Figure 13

Tableau 8

Echantillon 3 82 m^2/g	Température °C		222	247	368	403	485	603	725	840	920
Poudre	P.T.E.	Signe	n			n		n		n	
		Valeur mv/°	$25\ 10^{-2}$			$30\ 10^{-2}$		$30\ 10^{-2}$		10^{-2}	
Comprimé	P.T.E.	Signe		n	n		n		n		n
		Valeur mv/°		40.10^{-2}	23.10^{-2}		$20\ 10^{-2}$		10^{-2}		10^{-3}

Lors de la montée en température, la valeur de la conductivité augmente alors que celle du pouvoir thermoélectrique diminue. Il est vraisemblable que les défauts négatifs sont d'abord créés et qu'à température plus élevée, les défauts positifs apparaissent.

La diminution importante du P.T.E. à partir de 600° C peut en effet être expliquée par la création de lacunes cationiques en nombre de plus en plus important, les trous positifs associés compensant dans la mesure de l'effet Seebeck, l'influence des électrons. Cependant, le déficit en oxygène reste toujours supérieur à celui en titane car l'oxyde présente constamment la semi-conductivité de type n.

Les droites correspondant à la température décroissante depuis 900°C, accusent un coefficient de température légèrement négatif. L'oxyde se comporte donc comme un semi-conducteur. Le signe de l'effet Seebeck étant négatif le solide est donc semi-conducteur du type n.

Dans le domaine de température 0 - 900° C les porteurs de courant sont donc principalement des électrons quasi-libres.

b) Chauffage jusqu'à 500° C

L'étude de la conductivité du solide en fonction de la température donne la densité de défauts et leur position énergétique. Pour un semi-conducteur de type n, il est possible d'écrire que

$$\frac{N}{Nd} = e^{-E_c/RT}$$

où N est le nombre d'électrons de la bande de conductivité et Nd le nombre total d'électrons sur les niveaux d'impuretés. E_c est l'énergie d'activation de conductivité. Elle est égale à $1/2\,\Delta\varepsilon$, $\Delta\varepsilon$ étant la distance du niveau donneur jusqu'à la limite de la bande de conductivité. Un diagramme $\mathrm{Log}\,\sigma = f(1/T)$ doit donner une droite de pente $-E_c/R$ si la mobilité des porteurs de charge reste sensiblement constante. La comparaison des énergies d'activation de conductivité des différents catalyseurs peut apporter d'utiles renseignements sur la structure électronique de ceux-ci.

Les oxydes rendus non-stoechiométriques et semi-conducteurs du type n par chauffage à 500° C sous vide pendant 12 h, fournissent au refroidissement les courbes de la figure 14. La courbe n° 1 est relative à une poudre de 15 m^2/g, tandis que les courbes 2 et 3 correspondent à des comprimés confectionnés à partir de poudres de 15 et 109 m^2/g. Les mêmes échantillons mis ensuite en présence d'oxygène à 500° C pendant 12 h présentent la semi-conductivité du type p et ont une conductivité qui varie avec la température au cours du refroidissement suivant les courbes de la figure 15. Les énergies d'activation calculées à partir des portions linéaires de ces graphiques sont mentionnées dans le tableau 9.

Tableau 9

Echantillon	Diamètre moyen des particules	Figure 12 courbe n°	Après traitement sous vide à 500° C	Figure 13 courbe n°	Après traitement à 500° C sous 160 mmHg d'oxygène
n° 2 poudre	633 Å	1	2 kcal	1	23 kcal
n° 2 comprimé	633 Å	2	3 kcal	2	24 kcal
n° 6 comprimé	139 Å	3	2 kcal	3	26 kcal

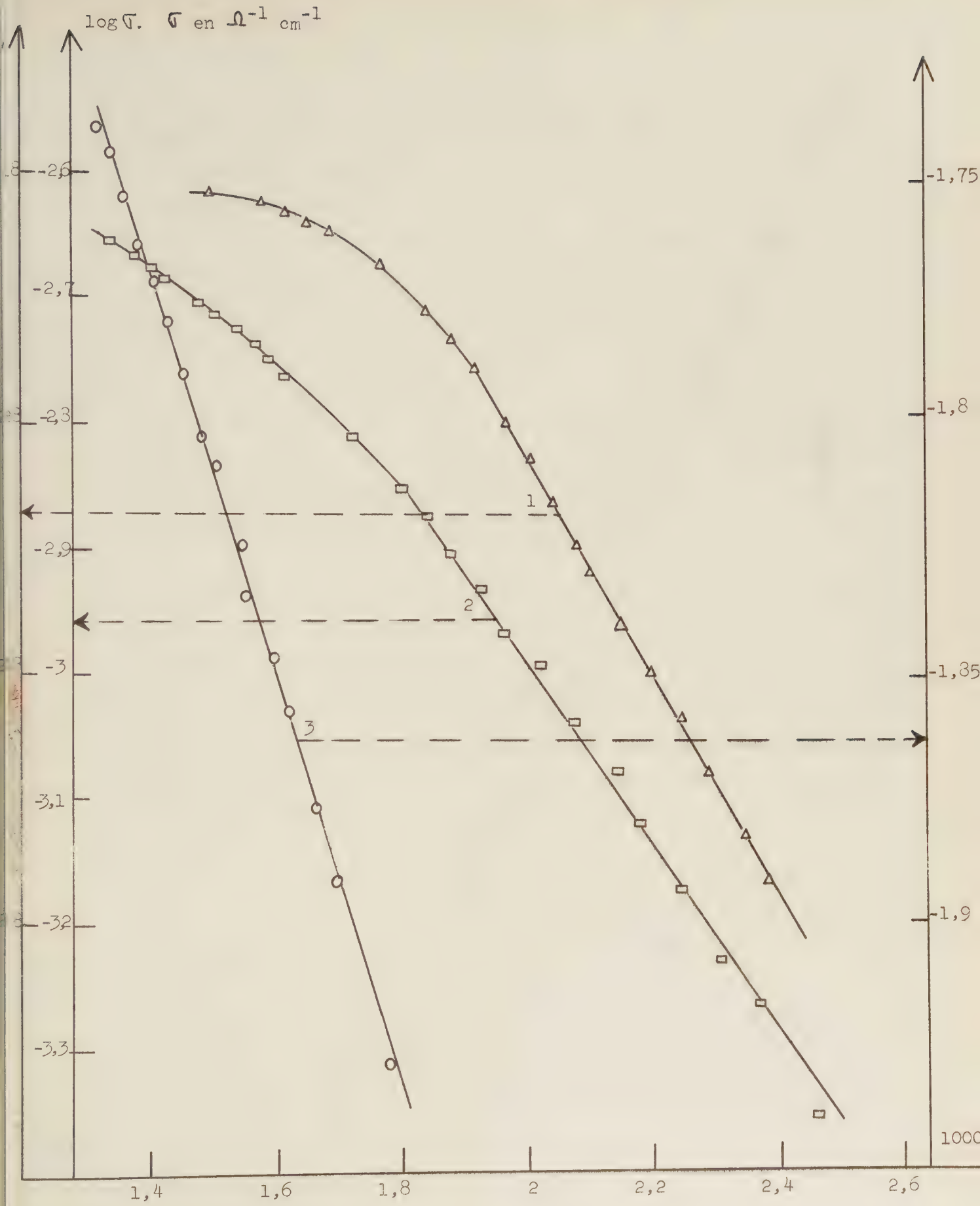

log σ. σ en Ω⁻¹ cm⁻¹
-2,6
-2,7
-2,3
-2,9
-3
-3,1
-3,2
-3,3
-1,75
-1,8
-1,85
-1,9
1000
1
2
3
1,4
1,6
1,8
2
2,2
2,4
2,6

Figure 14

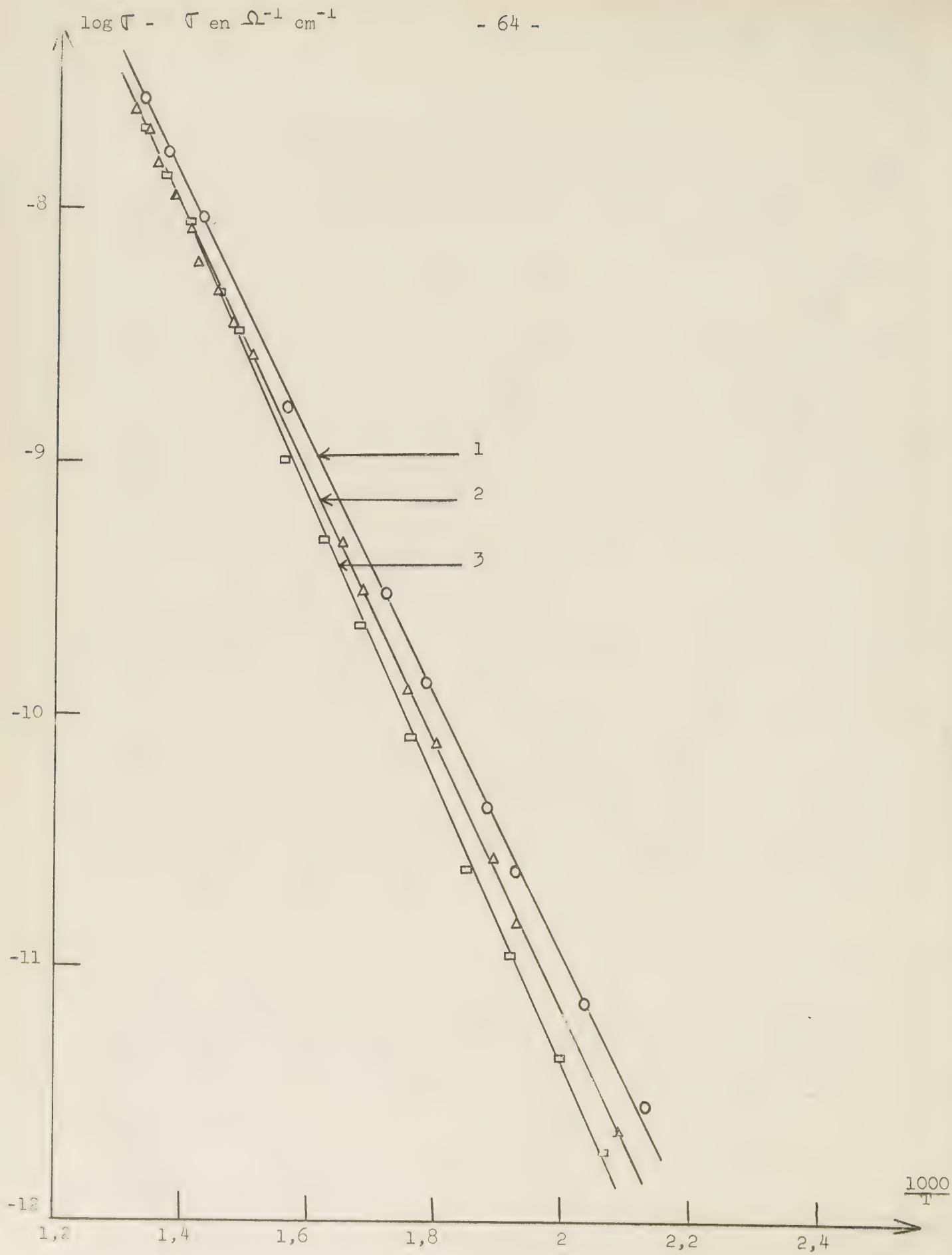


Figure 15

Puisque $2 E_c = \Delta\varepsilon$, la différence d'énergie entre les niveaux donneurs et la bande de conduction est égale à environ 5 kcal alors que la différence d'énergie entre la bande de valence et les niveaux accepteurs est d'environ 50 kcal.

Il est donc normal que, à haute température et sous vide, (conditions dans lesquelles les deux types de défauts sont présents) le bioxyde de titane présente une conductivité du type n. Il est bien plus aisé, en effet, de faire passer des électrons des niveaux donneurs à la bande de conduction que de la bande de valence aux niveaux accepteurs.

Lorsque l'oxyde après avoir été chauffé sous vide à 500° C est ensuite traité à la même température dans l'oxygène, les niveaux donneurs disparaissent et la semi-conductivité est du type p. La valeur de l'effet Seebeck est relativement élevée car il est difficile de créer des trous positifs dans la bande de valence (tableau 7 - échantillon N° 2).

Il faut enfin noter, qu'à température ambiante, il n'y a pratiquement pas de différence entre la valeur de la conductivité de l'anatase originale et celle de l'anatase chauffée sous vide à 500° C puis traité par l'oxygène à cette température bien que,dans ce dernier échantillon des trous positifs aient été créés par le traitement thermique sous vide. Ceci provient de ce que,à température ambiante les trous positifs sont très peu excités et participent très faiblement à la conductivité électrique du solide.

C - Influence de l'état de division des échantillons

Après traitement sous vide à 500° C pendant 12 h, l'anatase est semi-conductrice du type n. Elle devient semi-conductrice du type p après chauffage sous 160 mm Hg d'oxygène pendant 5 heures.

Si, à la même température, le vide est de nouveau réalisé pendant 12 heures au-dessus de l'échantillon, celui-ci devient légèrement gris dans le cas de comprimés et très faiblement bleu dans le cas de poudres. Le signe et la valeur de l'effet Seebeck des solides désorbés sont rassemblés dans le tableau 10.

Tableau 10

			Signe de l'effet Seebeck et P.T.E.		
	Echantillon	Surface spécifique	Après chauffage à 500° C sous vide	Après chauffage à 500°C sous 160mmHg d'O_2	Après désorption 12h sous vide à 500° C
Poudre	2	24 m^2/g	n 4,7 10^{-2} mv/o	p 7,4 mv/o	p 13 mv/o
	5	93 m^2/g	n 30 10^{-2} mv/o	p 2 10^{-3} mv/o	n 6,2 10^{-3} mv/o
comprimé	2	24 m^2/g	n 30 10^{-2} mv/o	p 3 mv/o	p 2,5 mv/o
	5	93 m^2/g	n 30 10^{-2} mv/o	p 3 10^{-3} mv/o	n 3 10^{-3} mv/o

La désorption à 500° C sous vide pendant 12 h provoque donc une inversion du signe de l'effet Seebeck de p à n dans le cas de poudres et de comprimés de l'échantillon 5 très divisé. Ce n'est pas le cas pour l'échantillon 2 de surface spécifique beaucoup moins grande. Il est possible de comparer pour une même poudre ou un même comprimé les différentes valeurs du pouvoir thermo-électrique. Les résultats observés peuvent être interprétés de la façon suivante à l'aide de diagrammes réactionnels.

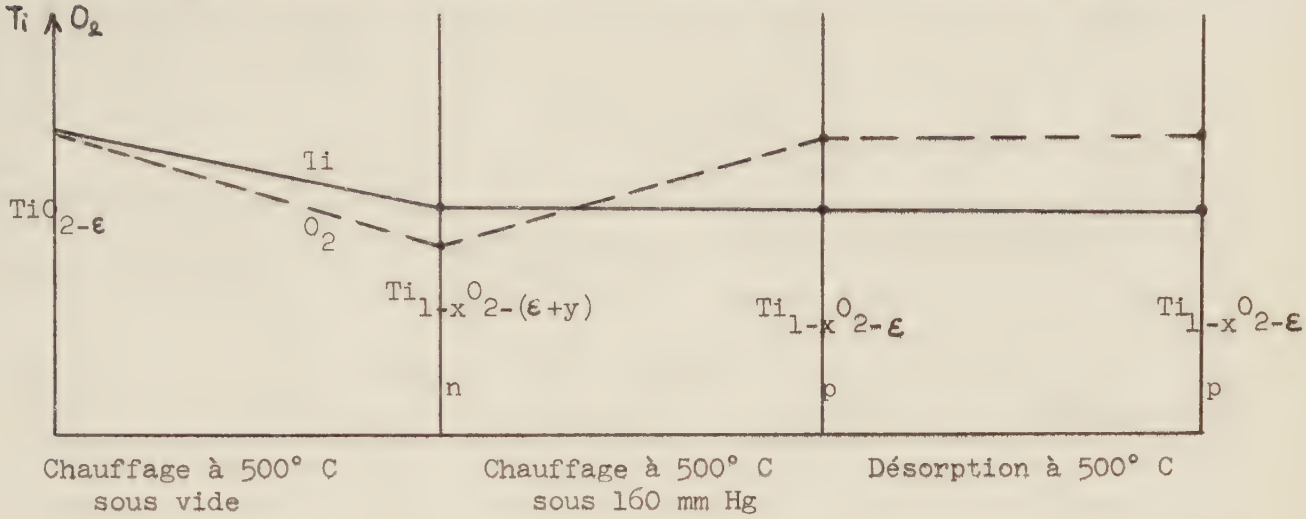
a) Comprimés

I - Comprimés de faible surface (échantillon 2)

Etant donné une réactivité physico-chimique atténuée des échantillons de petite surface, les déficits d'oxygène et de titane lors du chauffage à 500° C sous vide doivent être peu importants.

Le diagramme de la page 67 illustre les résultats relatifs au comprimé n° 2. L'échantillon correspond initialement à la composition $Ti\ O_{2-\varepsilon}$. Au cours des différents traitements les quantités de titane et

d'oxygène de l'oxyde varient. Ces variations sont schématisées par les courbes en traits pleins pour l'oxygène et en pointillés pour le titane.

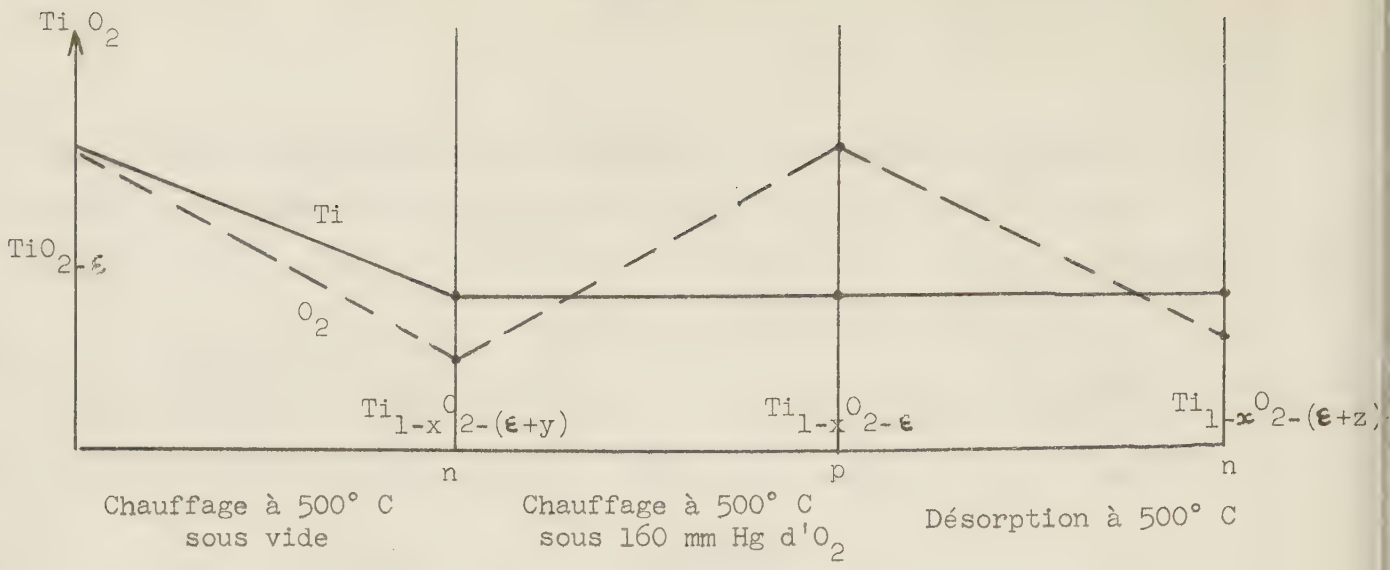


Le chauffage à 500° C sous vide provoque un départ de titane et d'oxygène, le déficit en oxygène étant plus élevé que celui en titane ce que traduit le type n observé. Le traitement dans l'oxygène provoque le retour à la stoechiométrie ou tout au moins à l'équilibre par rapport aux ions O^{--}, les lacunes de titane et les trous positifs restant prédominant, ce que traduit le type p observé. La valeur élevée du P.T.E. montre que le déficit de titane est faible c'est à dire que l'écart à la stoechiométrie est peu élevé. Lors de la désorption sous vide à 500° C pendant 12 h, le signe et la valeur du P.T.E. restent inchangés. Aucun déficit supplémentaire en oxygène ne semble se produire probablement du fait d'une plus faible réactivité du solide. Il est possible aussi que la guérison des contraintes au cours du traitement thermique antérieur intervienne dans ce processus.

II - Comprimés de grande surface (échantillon 5)

Le processus risque d'être différent dans ce cas étant donnée la réactivité physico-chimique exaltée des comprimés confectionnés avec des poudres de surface spécifique élevée.

Le diagramme de la page 68 du même modèle que celui de la page 67, est relatif aux résultats concernant l'échantillon n° 5 comprimé.



Le traitement thermique sous vide poussé provoque un départ plus élevé que précédemment d'oxygène et de titane. Le déficit en oxygène est supérieur à celui en titane car le type n est marqué. La réoxydation du solide provoque le retour à la stoechiométrie par rapport à l'oxygène. Le type p rend compte du déficit élevé de titane. En effet, la valeur du P.T.E. est faible. Après la désorption à 500° C, l'oxyde redevient semi-conducteur du type n ce qui traduit un nouveau déficit en oxygène dû à la réactivité exaltée des produits divisés.

b) Poudres

Les mêmes raisonnements sont applicables aux échantillons pulvérulents, mais les différents écarts à la stoechiométrie sont certainement beaucoup plus faibles comme l'a déjà montré l'étude thermogravimétrique.

Il faut enfin remarquer que quel que soit l'état de division des échantillons, il n'y a pas d'inversion du signe de l'effet Seebeck lorsque la désorption est effectuée à 400° C pendant 1 heure. Ceci est certainement dû au fait que cette durée est insuffisante pour la désorption de l'oxygène à cette température.

D - Variations de la conductivité du P.T.E. avec la pression d'oxygène

La pression minimum d'oxygène à laquelle le signe de l'effet Seebeck d'un oxyde chauffé au préalable à 500° C sous vide, passe de n à p,

a été déterminée. Pour cela, des quantités croissantes d'oxygène sont introduites dans l'enceinte réactionnelle à 500° C. Les résultats relatifs à un comprimé n° 5 sont inscrits dans le tableau 11.

Tableau 11

Température ° C	Pression O_2 mm Hg	Conductivité $^{-1}$ cm^{-1}	Signe de l'effet Seebeck
543	10^{-6}	$7,9\ 10^{-2}$	n
539	10^{-3}	$7,7\ 10^{-2}$	n
536	$7\ 10^{-3}$	$7,2\ 10^{-2}$	p
536	2,2	$2,7\ 10^{-7}$	p
542	160	$8,3\ 10^{-8}$	p

C'est donc pour une pression d'oxygène très faible - de l'ordre de 10^{-3} mm Hg - que le signe de l'effet Seebeck change. Une diminution brusque de la conductivité est observée aux pressions supérieures. Il n'est pas possible ici de déterminer quelle est la nature des défauts de structure de l'anatase à partir des pentes des courbes $\log \sigma = f(\log p_{O_2})$ car le phénomène est irréversible.

E - Conclusions

L'étude qui vient d'être exposée permet de mettre en évidence plusieurs faits :

- l'anatase chauffée sous vide poussé à 500° C devient non-stoechiométrique par défaut d'oxygène et de titane. Le déficit d'oxygène est supérieur à celui de titane ce qui se traduit par une semi-conductivité du type n,

- La réoxydation d'un solide ainsi traité comble le déficit d'oxygène. Seuls les défauts positifs restent présents d'où une semi-conductivité du type p,

- ces propriétés dépendent de la réactivité physico-chimique de l'anatase puisqu'elles sont exaltées lorsque le solide est comprimé et à l'état divisé.

Les travaux de TEICHNER (13, 14, 15) sur l'alumine sont donc confirmés dans le cas présent. Des propriétés inhabituelles de l'état solide apparaissent lorsque la réactivité de celui-ci est exaltée.

Chapitre 4

ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DE L'ANATASE DANS LA REACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE

L'étude des défauts de structure de l'anatase préparée dans le chalumeau oxhydrique et soumise aux divers traitements a permis de montrer que le solide peut être semi-conducteur soit du type n, soit du type p. De telles propriétés semblent donc convenir tout à fait à l'étude du lien éventuel entre la structure électronique et l'activité catalytique des solides. Le test catalytique choisi ici est la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone. L'intérêt du choix de cette réaction est d'ordre fondamental et appliqué. C'est une réaction apparemment simple, qui engendre un seul produit pouvant être facilement éliminé dans des conditions laissant intacts les réactifs. Elle peut impliquer des transferts électroniques. A volume constant, elle se fait avec diminution de pression et peut être suivie manométriquement. Enfin, elle a été très largement étudiée en présence d'oxydes semi-conducteurs et en particulier ZnO, dont la structure électronique s'apparente à celle du bioxyde de titane (5). De plus, l'oxydation de l'oxyde de carbone est aussi un test d'intérêt industriel puisque l'un des problèmes à l'ordre du jour est l'élimination de l'oxyde de carbone dans les gaz d'échappement (catalyse de post-combustion).

I - Généralités

La réaction entre l'oxygène et l'oxyde de carbone se fait aisément à haute température (700° C). Elle n'est réalisable à basse température qu'en présence de certaines masses de contact. La simplicité du système réactionnel a rendu cette réaction particulièrement intéressante

pour des recherches fondamentales sur l'oxydation catalytique.

Les catalyseurs de la combustion de CO sont relativement nombreux. Une revue très complète des travaux effectués sur cette réaction a été faite par KATZ (77) et DIXON (78). Les résultats acquis à ce jour permettent d'énoncer quelques règles générales pour des catalyseurs constitués essentiellement par les oxydes métalliques.

L'oxydation catalytique en phase hétérogène de l'oxyde de carbone peut obéir à l'un ou l'autre des deux mécanismes suivants :

- l'oxygène et l'oxyde de carbone sont chimisorbés sur la surface du catalyseur. La réaction se produit entre phases adsorbées ; le gaz carbonique est formé à l'état adsorbé et se désorbe ensuite. Ce mécanisme implique que la surface du catalyseur n'est pas en principe modifiée par la réaction.

- l'oxyde de carbone est chimisorbé sur la surface de l'oxyde et réagit avec l'oxygène du réseau pour donner CO_2. Le solide est donc réduit en surface. Lorsque le gaz carbonique est désorbé, le catalyseur est réoxydé par l'oxygène de la phase gazeuse.

En règle générale le premier mécanisme intervient aux températures inférieures à 160° C, tandis que le deuxième se produit aux températures élevées.

L'application de la théorie des semi-conducteurs à la catalyse conduit aussi à quelques règles générales.

Les oxydes du type p sont les plus actifs et initient la réaction à basse température. Les oxydes du type n sont actifs aux températures moyennes, tandis que les isolants catalysent la réaction à haute température. Il se produit très certainement dans les deux premiers cas un transfert électronique entre les réactifs et la surface du catalyseur.

Enfin, les études cinétiques montrent que la réaction est en général du premier ordre par rapport à l'oxygène à basse température et devient du premier ordre par rapport à CO, à haute température. Les énergies d'activation sont de 2 à 5 kcal aux températures modérées et de 12 à 20 kcal aux températures supérieures à 160° C.

Toutes ces règles sont très générales et ne sont pas vérifiées systématiquement. Ainsi, comme l'a montré Winter (79) les mécanismes sont

souvent complexes et les exceptions nombreuses. En particulier, certains travaux (80, 75, 73) ont montré que la réaction au contact de l'oxyde de nickel à basse température est d'ordre nul par rapport à O_2 et à CO.

La réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone en présence de TiO_2 a été peu étudiée. Il faut cependant noter que le bioxyde de titane se place après NiO, MnO_2, CuO, ZnO, CeO_2, mais avant ThO_2, ZrO_2, Al_2O_3 dans l'échelle décroissante des activités catalytiques (77, 78).

II - Conditions expérimentales

Il est nécessaire de définir les conditions de température et de concentration en réactifs dans lesquelles la réaction peut constituer un test catalytique valable. Il importe en effet, de mesurer de façon précise la vitesse de la réaction. Pour cela, la durée totale de la réaction ne doit pas excéder quelques heures. La pression initiale des réactifs, la température et la quantité de catalyseur sont les paramètres qui permettent d'agir sur la célérité de la réaction. Il faut également que les expériences cinétiques soient reproductibles. En particulier, les phénomènes de diffusion doivent être éliminés. Pour cela, il faut tenir compte de la pression des réactifs et du volume du catalyseur.

Les conditions suivantes ont été sélectionnées.

1) Pression initiale des réactifs

$CO + 1/2\ O_2$ (mélange stoechiométrique) : 2,30 à 2,50 mm Hg. La diminution de la pression due à la réaction est suivie à l'aide de la jauge McLeod. Le gaz carbonique est éliminé au fur et à mesure de sa formation par un piège immergé dans l'azote liquide. La pression en fin de réaction tend donc vers une valeur nulle. Le phénomène de diffusion gazeux ne limite pas la vitesse de la réaction d'oxydation. En effet, après la désorption du gaz carbonique du solide son élimination du voisinage du catalyseur est instantanée et sa condensation intervient rapidement (80).

2) Quantité de catalyseur

920 mg d'anatase préparée dans la flamme à 16 % d'hydrogène. La poudre dont la surface développée est de 82 m^2/g (échantillon n° 3) a été légèrement agglomérée dans une matrice puis cassée grossièrement avec une pointe de verre. Les comprimés sont aussi transformés en poudre fine par le même procédé.

3) Domaine de température

380° C à 510° C. La réaction est totale en présence d'anatase pulvérulente en 300 minutes à 440° C. Ces températures étant assez élevées, il est nécessaire de vérifier si la réaction ne se produit pas en l'absence de catalyseur. Il arrive en effet fréquemment que les parois de l'enceinte réactionnelle exercent un effet catalytique. Plusieurs essais résumés dans le tableau 12 ont été effectués. Ces résultats montrent que la réaction en l'absence de catalyseur ne se produit pratiquement pas dans le domaine de températures considéré et que la réaction catalysée par l'anatase entre seule en ligne de compte.

Tableau 12

Durée de l'essai : 180 mn

Température °C	380	400	440	510
Taux de la réaction en l'absence de catalyseur %	0,2	0,6	1,2	1,6
Taux de la réaction en présence de catalyseur %	56	71	92,5	94

4) Durée d'introduction des réactifs

Aucun échauffement du catalyseur n'étant décelé au cours d'une introduction rapide du mélange réactionnel, celle-ci a pu être réduite à 2 minutes. Le temps "zéro" correspond à la fin de cette deuxième minute.

III - Méthodes d'étude

La réaction d'oxydation de CO étant suivie par enregistrement des variations de la pression totale P en fonction du temps, c'est à partir des courbes P = f(t) que se fait l'analyse cinétique du phénomène. A chaque valeur de la pression P et du temps t, correspond une valeur de la vitesse $\frac{dP}{dt}$ égale à la valeur de la tangente en chaque point de ces courbes. Pour comparer l'activité des différents catalyseurs utilisés, le phénomène

est représenté en traçant les courbes du taux de réaction en fonction du temps. Si au temps t, la pression est P, la pression initiale étant P_o, la taux de la réaction sera $\frac{P_o-P}{P_o}$.

L'ordre global de la réaction par rapport au temps est déterminé par la méthode intégrale. Si P est la pression du mélange stoechiométrique à l'instant t, il est possible d'écrire que la réaction suit la loi cinétique générale :

$$- \frac{dP}{dt} = k\, P^n \qquad (a)$$

où n est l'ordre glabal de la réaction par rapport au temps.

k est la constante de vitesse qui pour une quantité constante de catalyseur peut être confondue avec la vitesse spécifique.

L'ordre partiel par rapport aux réactifs figure dans l'équation :

$$- \frac{dP}{dt} = k\, p_{O_2}^{x}\, p_{CO}^{y} \qquad (b)$$ avec $x + y = n$ si cette réaction admet un ordre simple.

L'équation (a) peut s'écrire sous sa forme intégrale

$$- \frac{dP}{P^n} = k\, dt$$

$$\frac{1}{1-n} P^{1-n} = - kt + A$$

Au temps zéro, la pression est P_o, donc $A = \frac{1}{1-n} P_o^{1-n}$

D'où la forme générale

$$\frac{1}{1-n} (P_o^{1-n} - P^{1-n}) = kt \qquad (c)$$

L'étude des variations de $(P_o^{1-n} - P^{1-n})$ en fonction du temps doit conduire à une droite dont la pente est k(1-n). Ainsi, la pente de la transformée linéaire des courbes cinétiques fournit au facteur (1-n) près la constante de vitesse.

L'application de la loi d'Arrhénius permet d'autre part d'accéder à l'énergie apparente d'activation de la réaction. En effet, la loi d'Arrhénius s'exprime par la relation :

$$k = A\, e^{-Ea/RT} \qquad (d)$$ où A est le facteur préexponen-

tiel. L'équation (d) peut s'écrire

$$\text{Log } k = \text{Log } A - E_a/RT \qquad (e)$$

c'est à dire que l'étude de la variation du logarithme de la vitesse spécifique en fonction de l'inverse de la température, conduit à l'énergie d'activation de la réaction.

IV - Etude cinétique de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone en présence d'anatase.

Deux séries d'expériences ont été réalisées, les unes avec de l'anatase pulvérulente, les autres avec des oxydes comprimés au préalable.

A - Anatase pulvérulente

a) La poudre d'anatase chauffée 15 h à 500° C sous vide poussé (10^{-6} mm Hg) est non-stoechiométrique par défaut d'oxygène et de titane. Mais le nombre de défauts positifs étant inférieur au nombre de défauts négatifs, une semi-conductivité du type n est observée (chapitre 3). Les courbes cinétiques obtenues avec des catalyseurs ainsi activés sont représentés sur la figure 16.

A la fin de la réaction le catalyseur qui initialement était bleu est redevenu blanc. L'application des résultats expérimentaux à l'équation (c) conduit à un ordre global par rapport au temps égal à 1/2 pour les réactions effectuées dans l'intervalle de température 400-510° C.

En effet, les variations de $P_o^{1/2} - P^{1/2}$ en fonction du temps sont représentées par des droites (figure 17 - droites en traits pleins). Les pentes de ces transformées linéaires permettent de calculer les constantes de vitesse dont les valeurs sont inscrites dans le tableau 13.

Tableau 13

Température °C	k $mm^{1/2} \cdot min.^{-1}$	log k
400	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$\bar{3},90$
420	$10 \cdot 10^{-3}$	$\bar{2}$
440	$12,2 \cdot 10^{-3}$	$\bar{2},086$
460	$20,9 \cdot 10^{-3}$	$\bar{2},320$
510	$40,8 \cdot 10^{-3}$	$\bar{2},610$

Figure 16 - Variations du taux de la réaction en fonction du temps pour l'anatase pulvérulente activée sous vide poussé à 500° C.

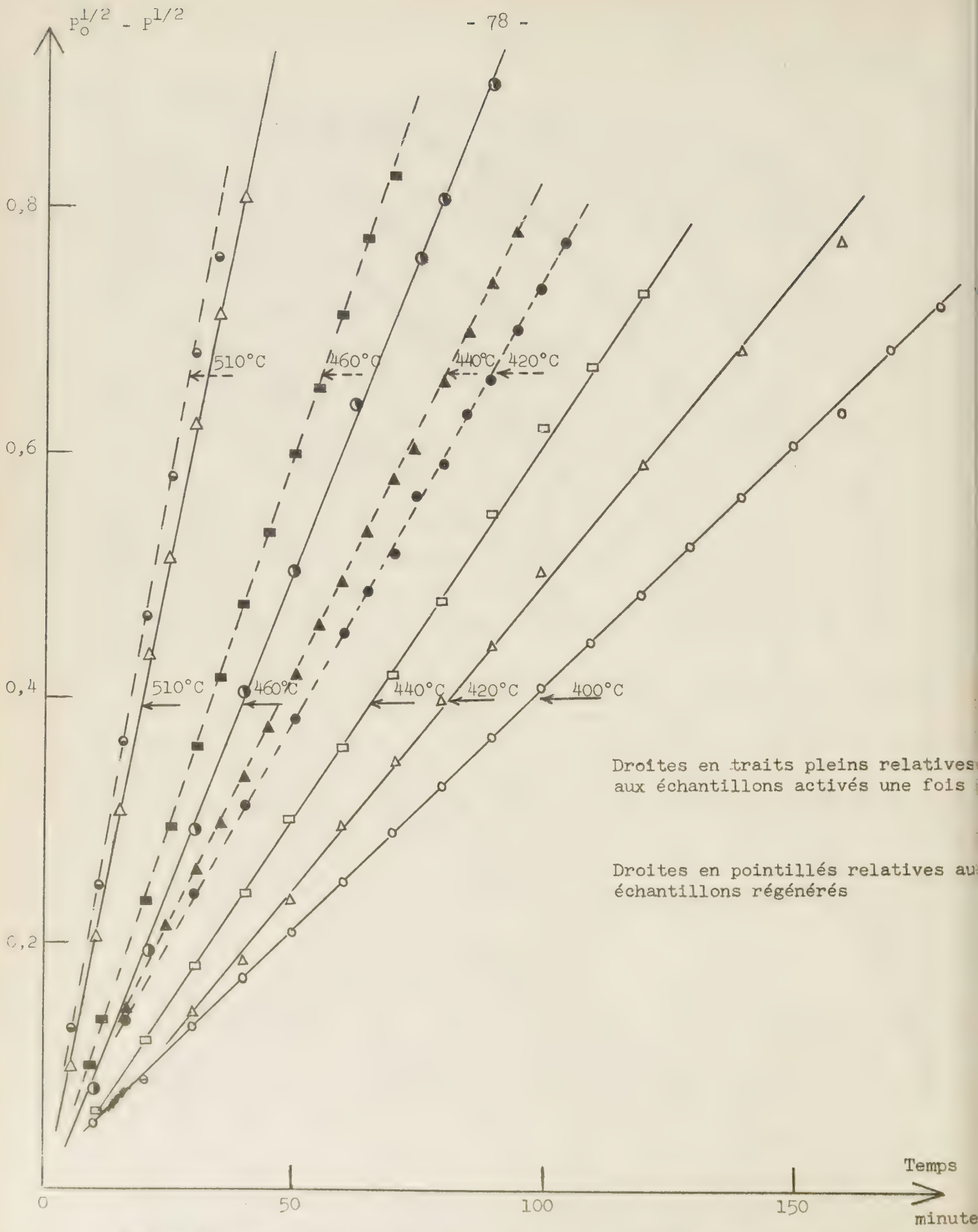


Figure 17 - Transformées linéaires des courbes des figures 16 et 23 selon la loi d'ordre 1/2

La réaction effectuée à 380° C admet un ordre égal à 3/4. Le mécanisme doit donc être différent aux températures inférieures à 400° C. Ce cas est examiné plus loin.

L'énergie d'activation de la réaction entre 400 et 510° C est calculée à partir de la pente de la droite tracée selon l'équation (e). Cette énergie est de 15,4 kcal/mole (figure 18 - droite n° I).

La réaction se produit entre deux réactifs gazeux. Donc sa vitesse pourrait s'exprimer par la relation

$$\frac{dp_{CO_2}}{dt} = k\, p_{O_2}^{x}\, p_{CO}^{y} \qquad \text{avec } x + y = 1/2$$

Deux techniques expérimentales ont été utilisées pour déterminer les ordres partiels x et y. La première consiste à introduire un excès soit d'oxygène soit d'oxyde de carbone au moment où la réaction avec un mélange stoechiométrique atteint un taux de 30 à 40 %. Lorsque de l'oxygène est introduit, la vitesse de la réaction augmente (figure 19) tandis que lorsque c'est le CO qui est mis en excès aucun point singulier n'est observé sur la courbe représentant le diminution de pression en fonction du temps (figure 20). Il semble donc que seule la pression d'oxygène intervienne dans l'expression de la vitesse.

La deuxième méthode consiste à suivre la cinétique de réactions effectuées avec des mélanges non-stoechiométriques de réactifs, et à déterminer l'ordre de ces réactions à partir de la pression partielle du réactif qui n'est pas en excès. Ainsi, la réaction avec un mélange 2 CO + 4,6 O_2 est d'ordre nul (figure 21) alors que la réaction avec un mélange 4 CO + O_2 est d'ordre 1/2 (figure 22).

Ces résultats montrent que x = 1/2 et y = 0 et que la vitesse de la réaction catalysée par l'anatase pulvérulente, chauffée au préalable à 500° C sous vide poussé s'exprime par la relation

$$\frac{dp_{CO_2}}{dt} = k\, p_{O_2}^{1/2}$$

Lorsque le catalyseur est régénéré, c'est à dire chauffé à nouveau sous vide poussé à 510° C pendant 12 heures, il présente une activité cata-

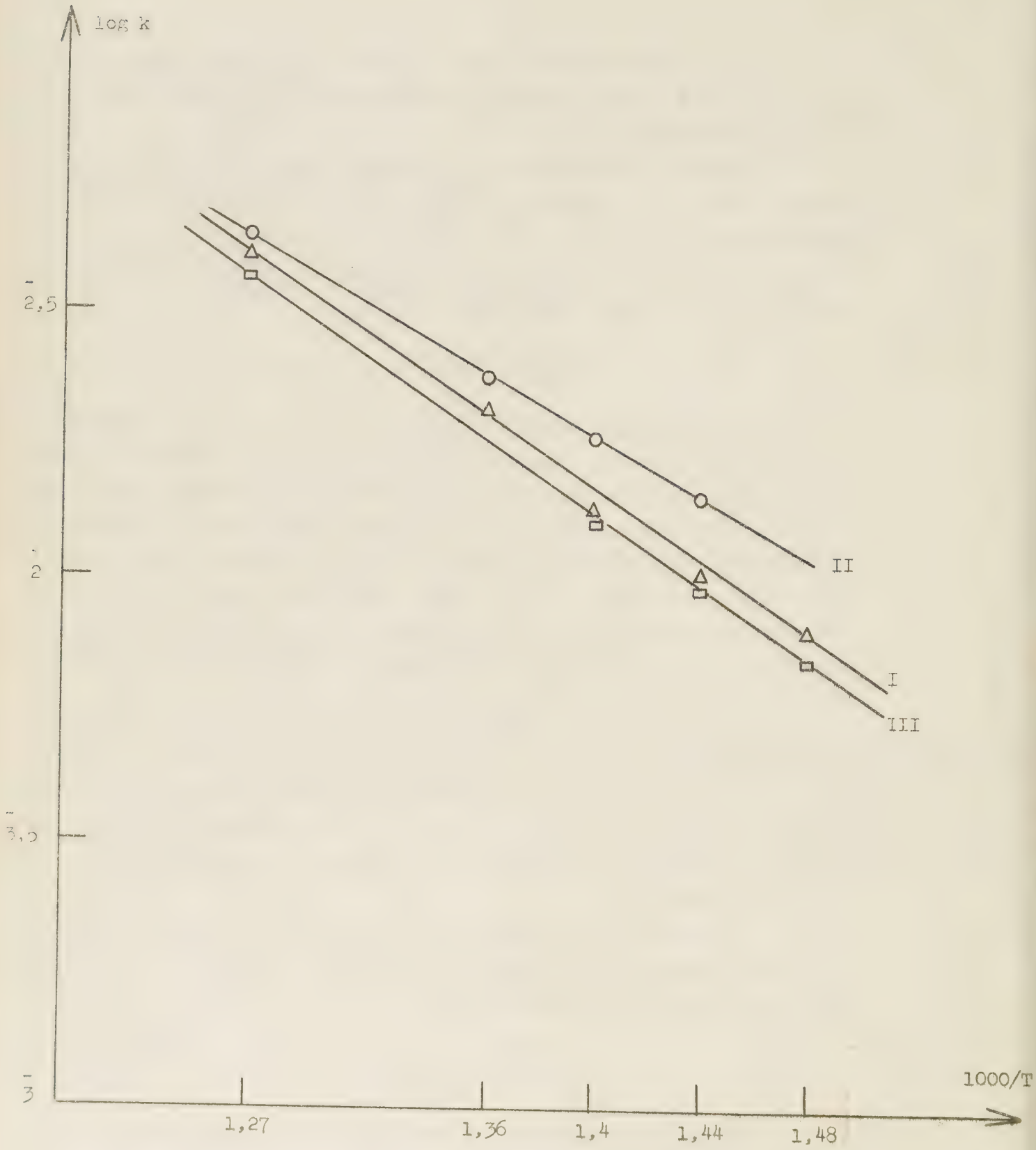


Figure 18 - Transformées d'Arrhénius relatives à des échantillons pulvérulents activés 1 fois (I), régénérés (II) et réoxydés (III).

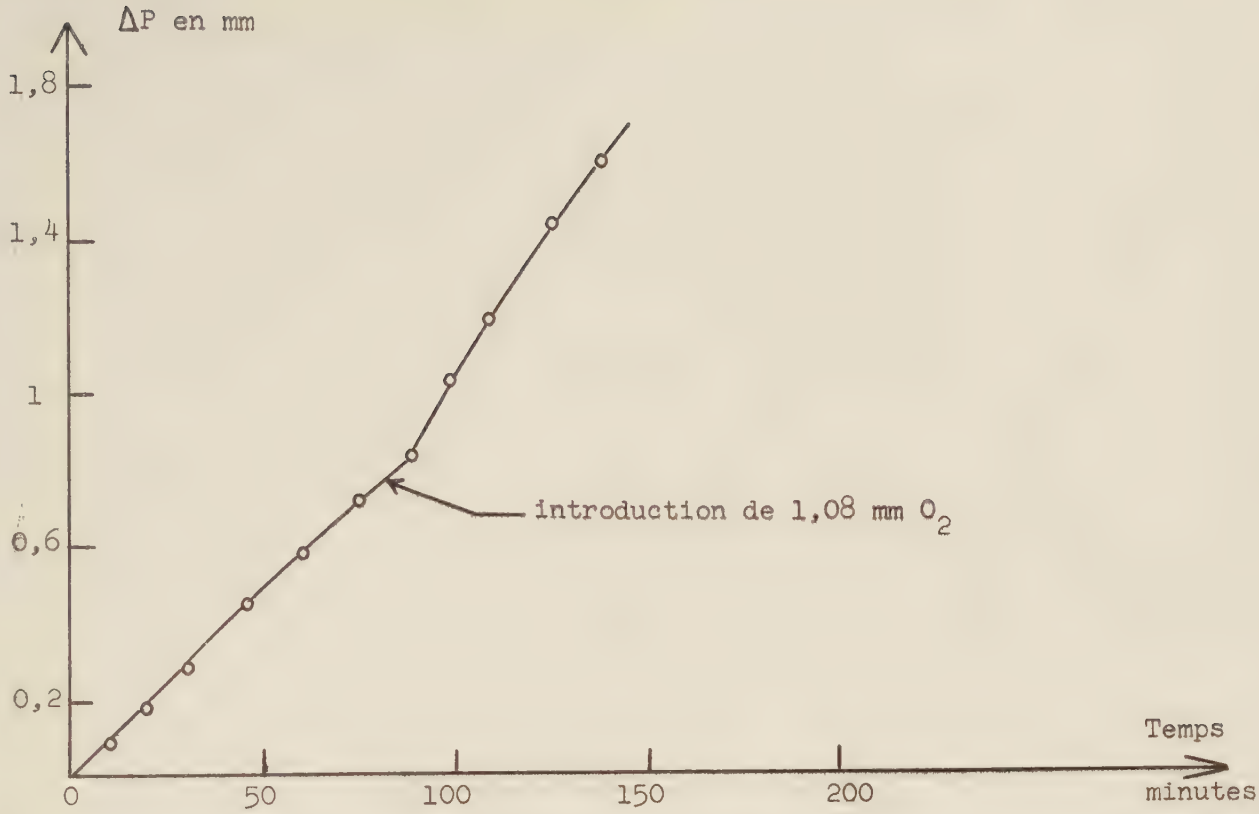


Figure 19 - Variations de la diminution de pression en fonction du temps

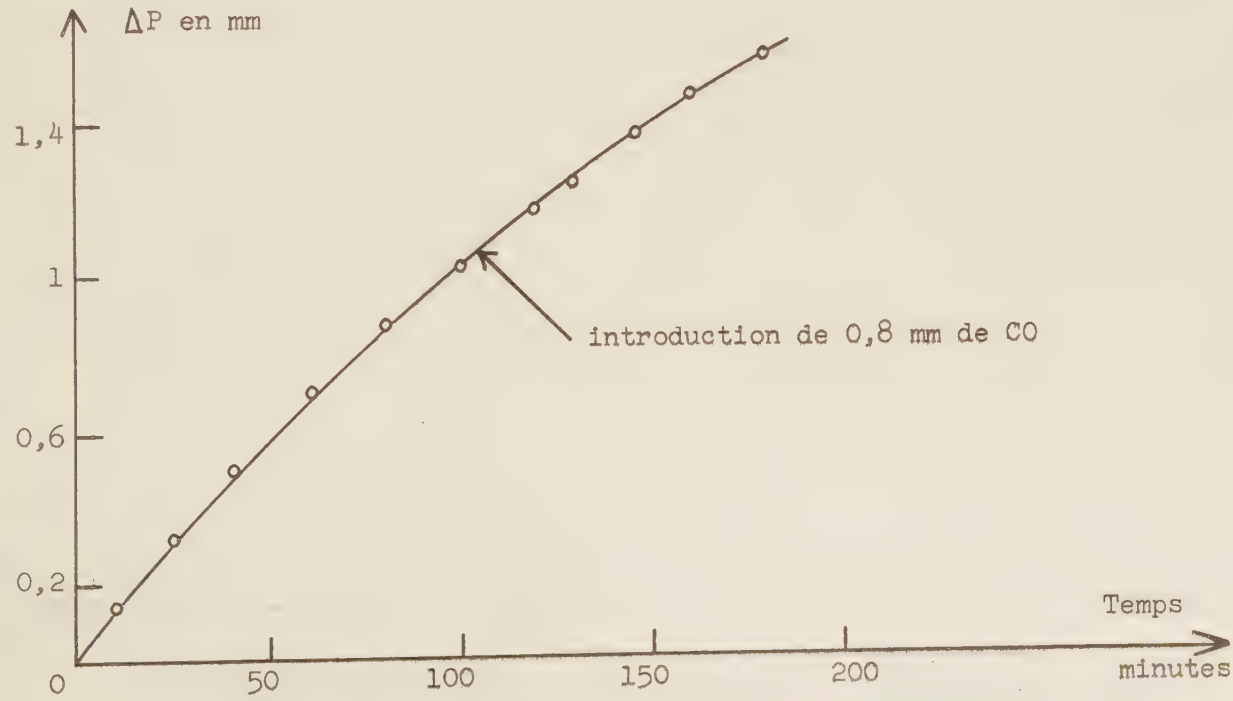


Figure 20 - Variations de la diminution de pression en fonction du temps

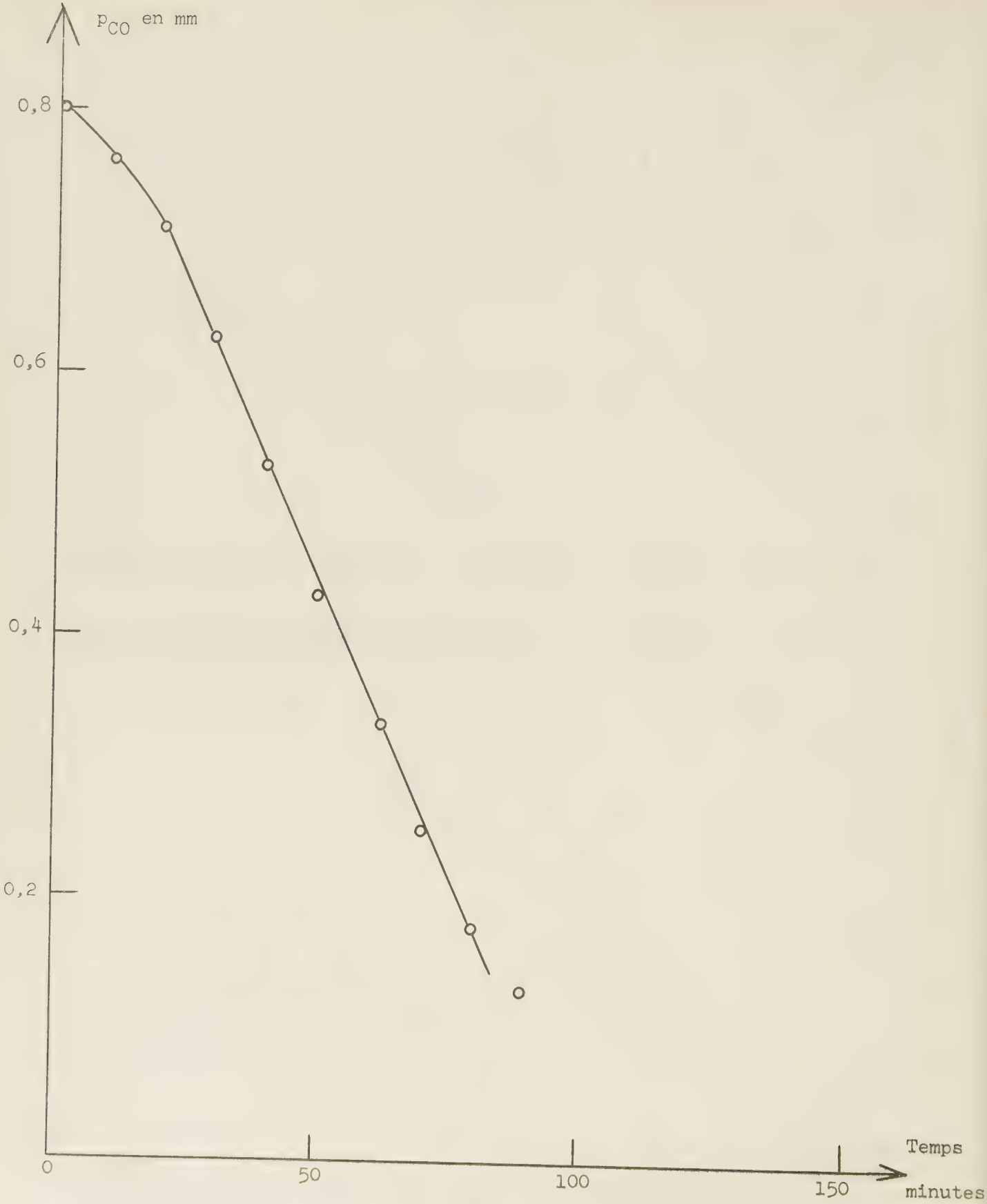


Figure 21 - Variations de la pression partielle d'oxyde de carbone en fonction du temps pour une réaction effectuée avec un mélange $2\ CO + 4{,}6\ O_2$

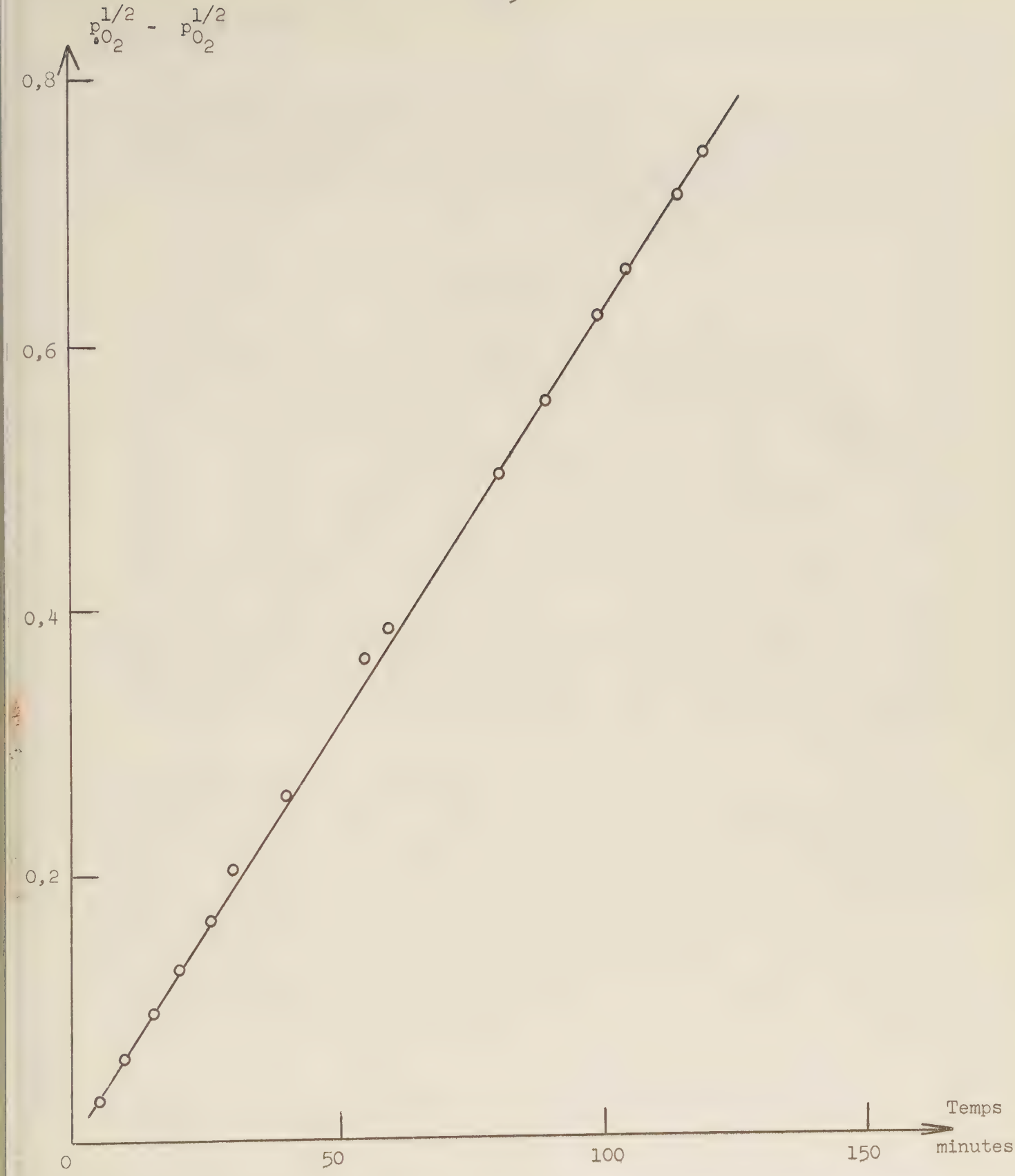


Figure 22 - Transformée linéaire suivant la loi d'ordre 1/2 de la courbe cinétique représentant la diminution de pression partielle d'oxygène en fonction du temps pour une réaction effectuée avec un mélange 4 CO + O_2

lytique légèrement accrue (figure 23) traduite par des constantes de vitesse plus élevées comme l'indiquent les valeurs du tableau 14 calculées à partir des transformées linéaires suivant la loi d'ordre 1/2 de la figure 17 (droites en pointillés).

Tableau 14

Température °C	k, $mm^{1/2} \cdot min.^{-1}$	log k
420	$14,1 \cdot 10^{-3}$	$\bar{2},150$
440	$16,1 \cdot 10^{-3}$	$\bar{2},206$
460	$23,5 \cdot 10^{-3}$	$\bar{2},370$
510	$43,4 \cdot 10^{-3}$	$\bar{2},637$

L'augmentation de l'activité est aussi accompagnée d'une diminution de l'énergie apparente d'activation qui dans ce cas est de 13,4 kcal/mole (figure 18 - courbe II). Une nouvelle régénération ne modifie pratiquement plus l'activité catalytique de l'anatase.

b) L'anatase chauffée sous vide à 500° C puis réoxydée à la même température sous 160 mm Hg d'oxygène est semi-conductrice du type p. Après désorption rapide à 400° C, la poudre reste semi-conductrice du type p (chapitre 3). La réaction effectuée au contact de ce catalyseur suit une loi cinétique d'ordre 1/2 (figure 24), la vitesse étant exprimée par la même loi que dans le cas a). Les constantes de vitesse sont légèrement plus faibles que dans le cas d'un catalyseur simplement activé sous vide (tableau 15) et l'énergie d'activation est de 16 kcal/mole (figure 18 - droite III).

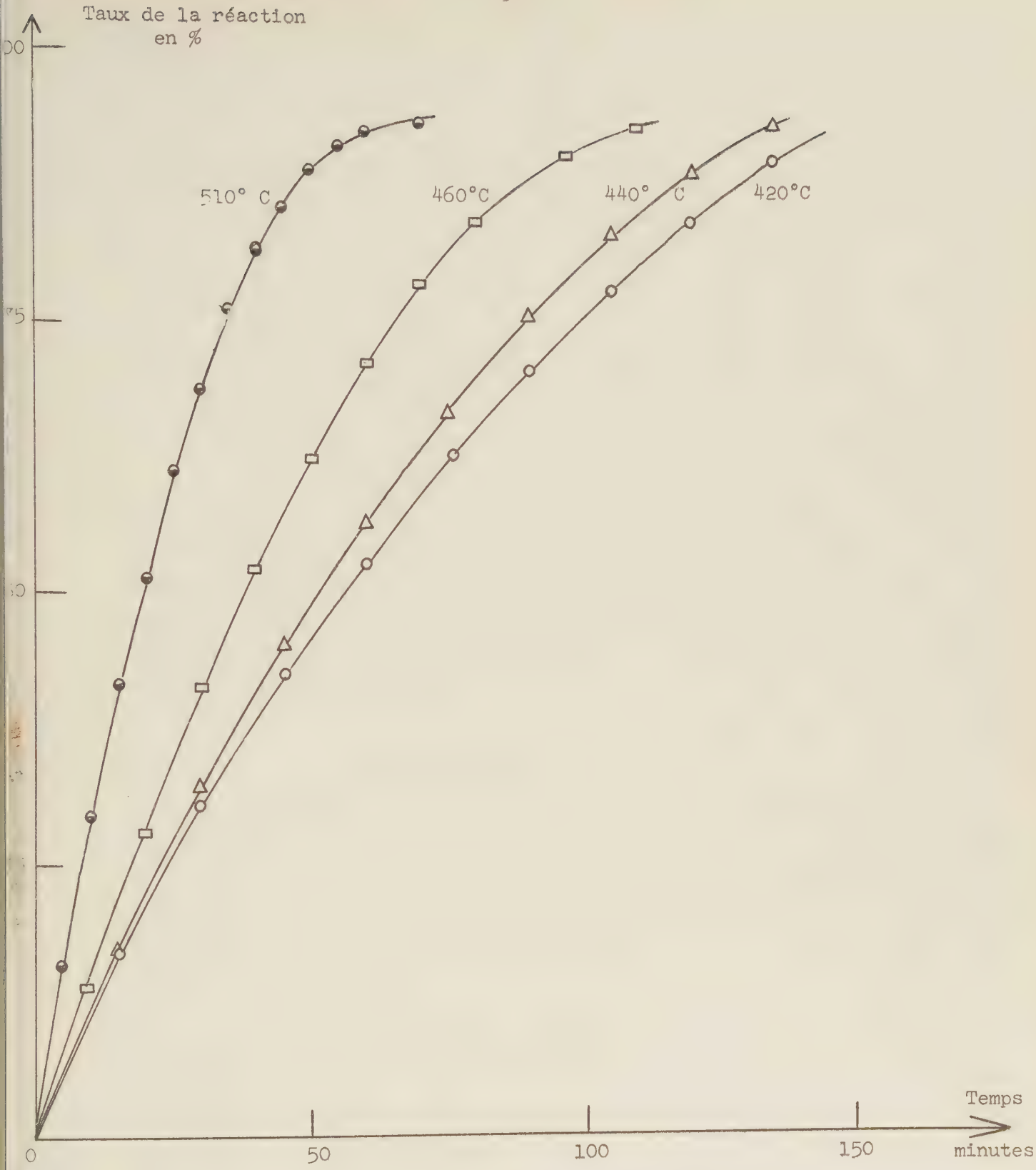


Figure 23 - Variations du taux de la réaction en fonction du temps pour l'anatase pulvérulente régénérée.

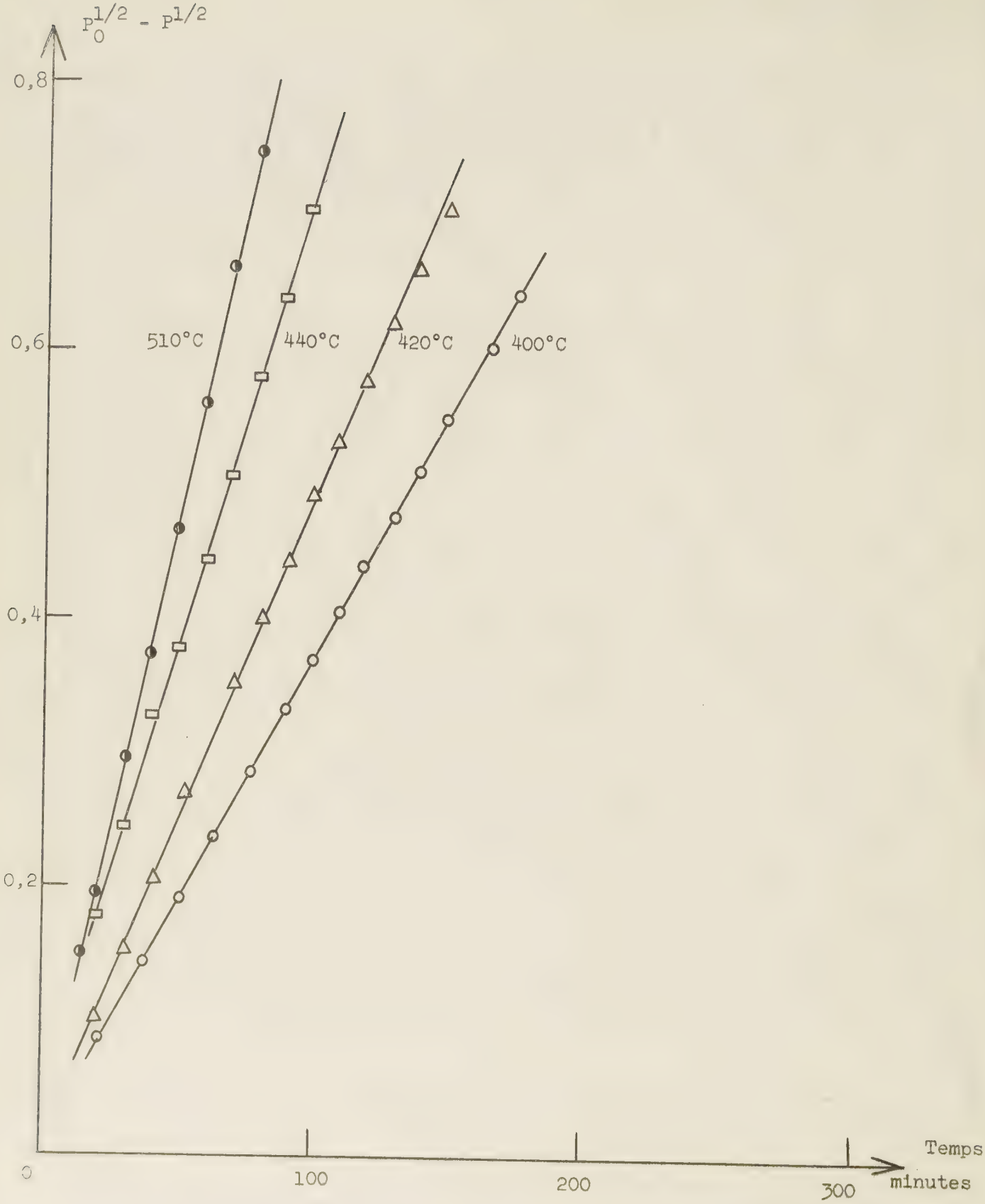


Figure 24 - Transformées linéaires selon la loi d'ordre 1/2 des courbes cinétiques obtenues avec de l'anatase pulvérulente réoxydée

Tableau 15

Température °C	k , $mm^{1/2}$. $min.^{-1}$	log k
400	7,0 10^{-3}	$\bar{3}$,845
420	9,4 10^{-3}	$\bar{3}$,973
440	13,3 10^{-3}	$\bar{2}$,124
510	37 10^{-3}	$\bar{2}$,568

En résumé, le comportement en catalyse de deux poudres d'anatase possèdant avant la réaction, l'une essentiellement des défauts négatifs, l'autre surtout des défauts positifs est sensiblement équivalent. Il faut cependant remarquer une activité légèrement atténuée dans le deuxième cas. Par contre, un gain d'activité est constaté lorsqu'une poudre d'anatase régénérée est utilisée comme masse de contact dans la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone.

B - Comprimés d'anatase

Les mêmes expériences ont été réalisées avec des comprimés confectionnés à partir de la poudre d'anatase étudiée plus haut (échantillon n°3). Les résultats concernant des échantillons traités sous vide poussé pendant 12 h à 500° C et des échantillons ensuite réoxydés puis désorbés rapidement à 400° C sont résumés dans le tableau 16 et sur les courbes des figures 25, 26, 27, 28.

Les ordres globaux par rapport au temps sont 1 pour l'échantillon activé sous vide et 3/4 pour le catalyseur réoxydé. Il semble donc que les mécanismes réactionnels soient différents lorsque l'on utilise un catalyseur qui a été au préalable comprimé. Néanmoins, la pression d'oxygène intervient toujours à la puissance 1/2 aussi bien pour le catalyseur activé sous vide que pour celui réoxydé, puisque la détermination des ordres partiels en utilisant des mélanges non-stoechiométriques de réactifs conduit à l'ordre 1/2 par rapport à l'oxygène et zéro par rapport à l'oxyde de carbone (figures 29,30).

Une anomalie apparaît donc pour les réactions catalysées par l'anatase ayant subi une contrainte, puisque l'ordre global (1 et 3/4) est supérieur à la somme des ordres partiels. Ce phénomène caractéristique d'une inhibition en cours de réaction sera étudié plus loin.

La comparaison des énergies d'activation du catalyseur activé sous vide et de celui réoxydé (14,2 et 16,9 kcal) et des temps de demi-réaction permet de conclure que l'activité catalytique de l'anatase ayant été comprimée est atténuée lorsque le solide a été réoxydé.

Par contre, aucune variation d'activité n'est observée après régénération sous vide à 500° C de l'anatase comprimée, alors que les poudres régénérées sont plus actives que celles ayant subi un seul traitement sous vide à 500° C.

Tableau 16

Traitement	ordre par rapport au temps	E_a	k , min^{-1} x 10^{-3}				Temps de demi-réaction min.			
			510°C	480°C	460°C	440°C	510°C	480°C	460°C	440°C
Après chauffage sous vide à 500°C	1	14,2kcal	6,4	4	3,1	2,4	54	88	104	136
			k , $mm^{1/4} \cdot min.^{-1} x10^{-3}$							
Après réoxydation à 500°C sous 160mmHg	3/4	16,9kcal	11,6	7,2	5,2	4	71	114	156	208

Il faut enfin noter que pour les échantillons pulvérulents, aucun phénomène de compensation n'est observé dans le domaine de températures 400-510° C. Il apparaît en effet que pour une même température, les constantes de vitesse sont d'autant plus élevées que les énergies d'activation sont plus faibles (figure 18).

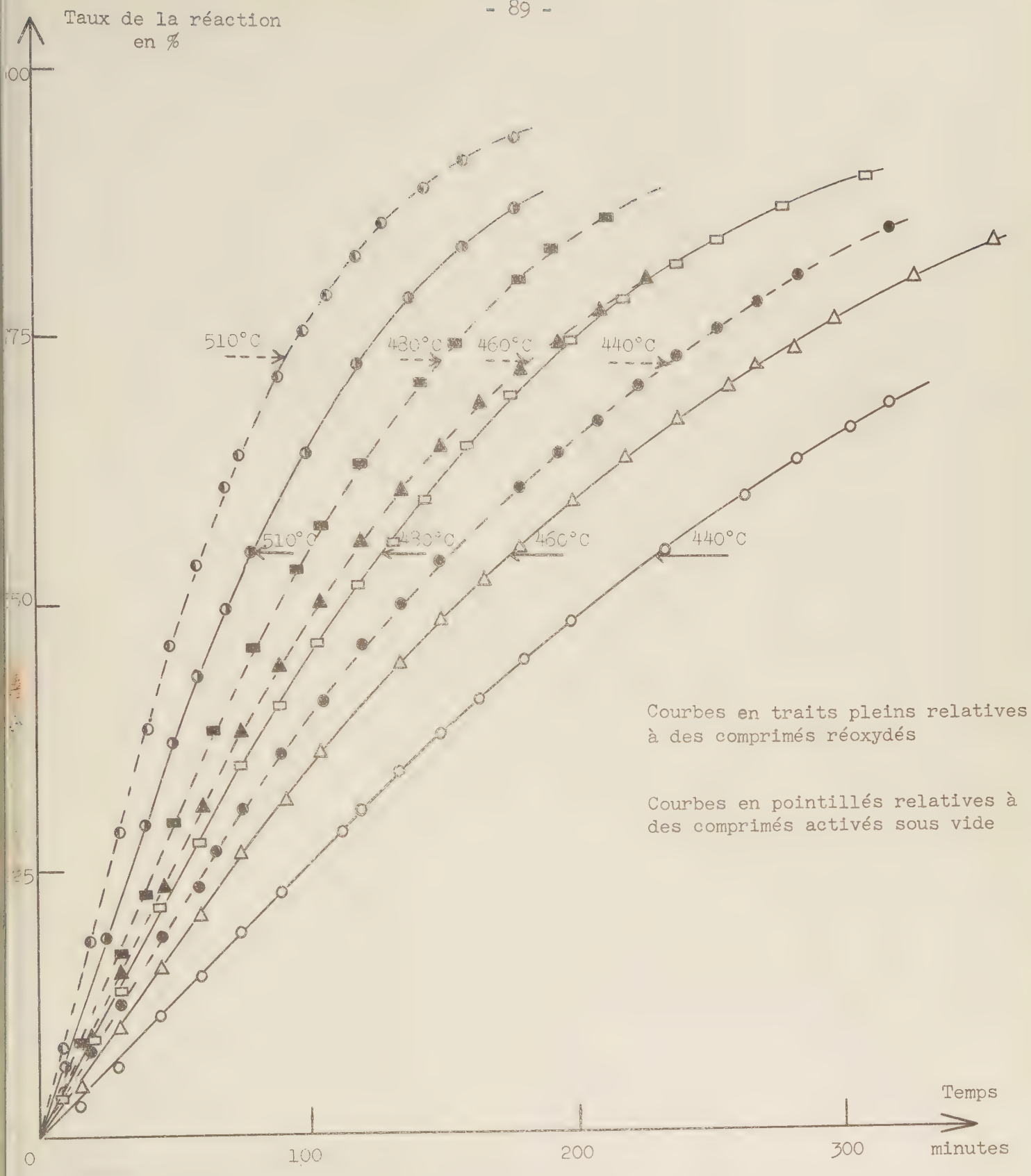


Figure 25 - Variations du taux de la réaction en fonction du temps pour des comprimés d'anatase.

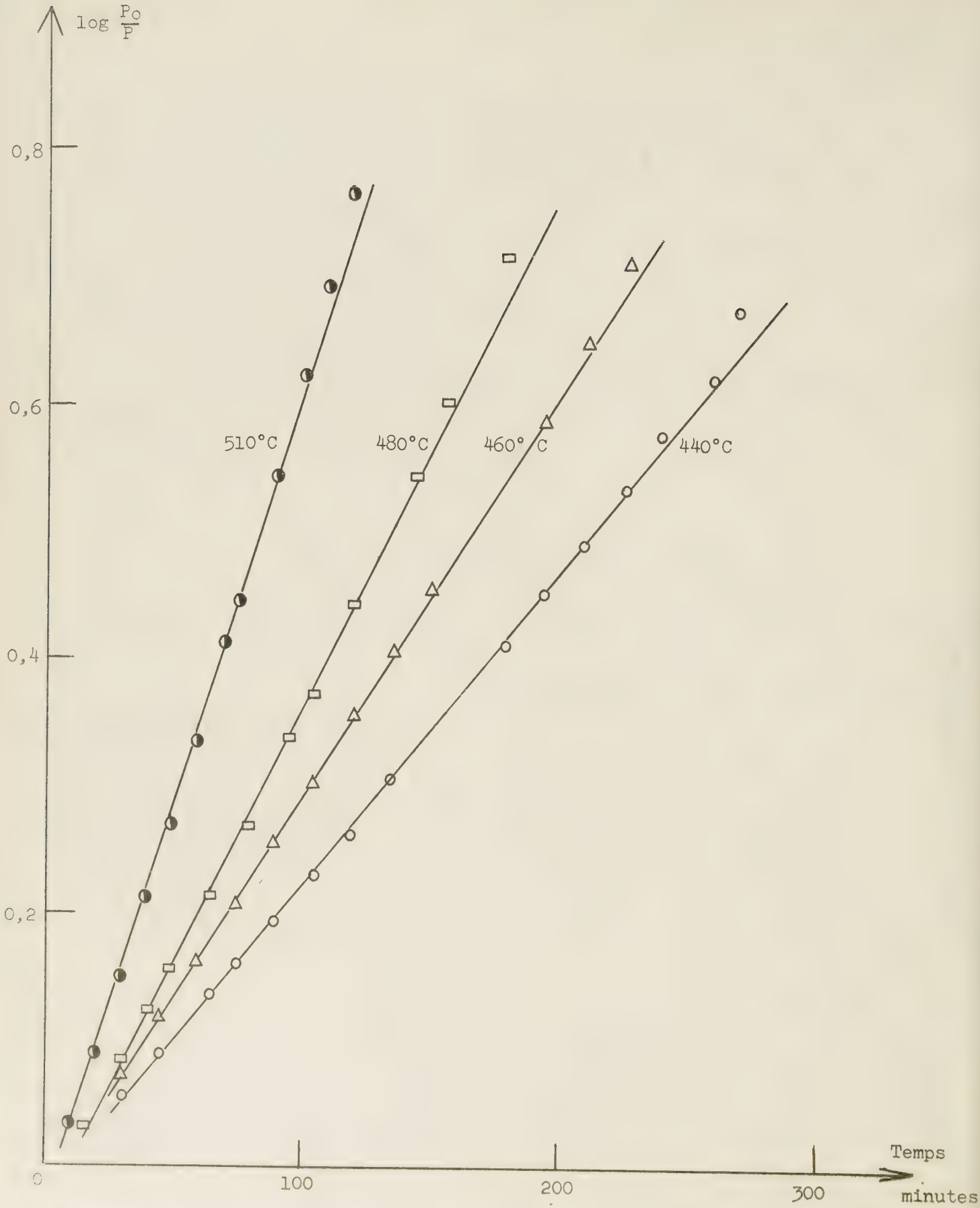


Figure 26 - Transformées linéaires suivant la loi d'ordre 1 des courbes en pointillés de la figure 25

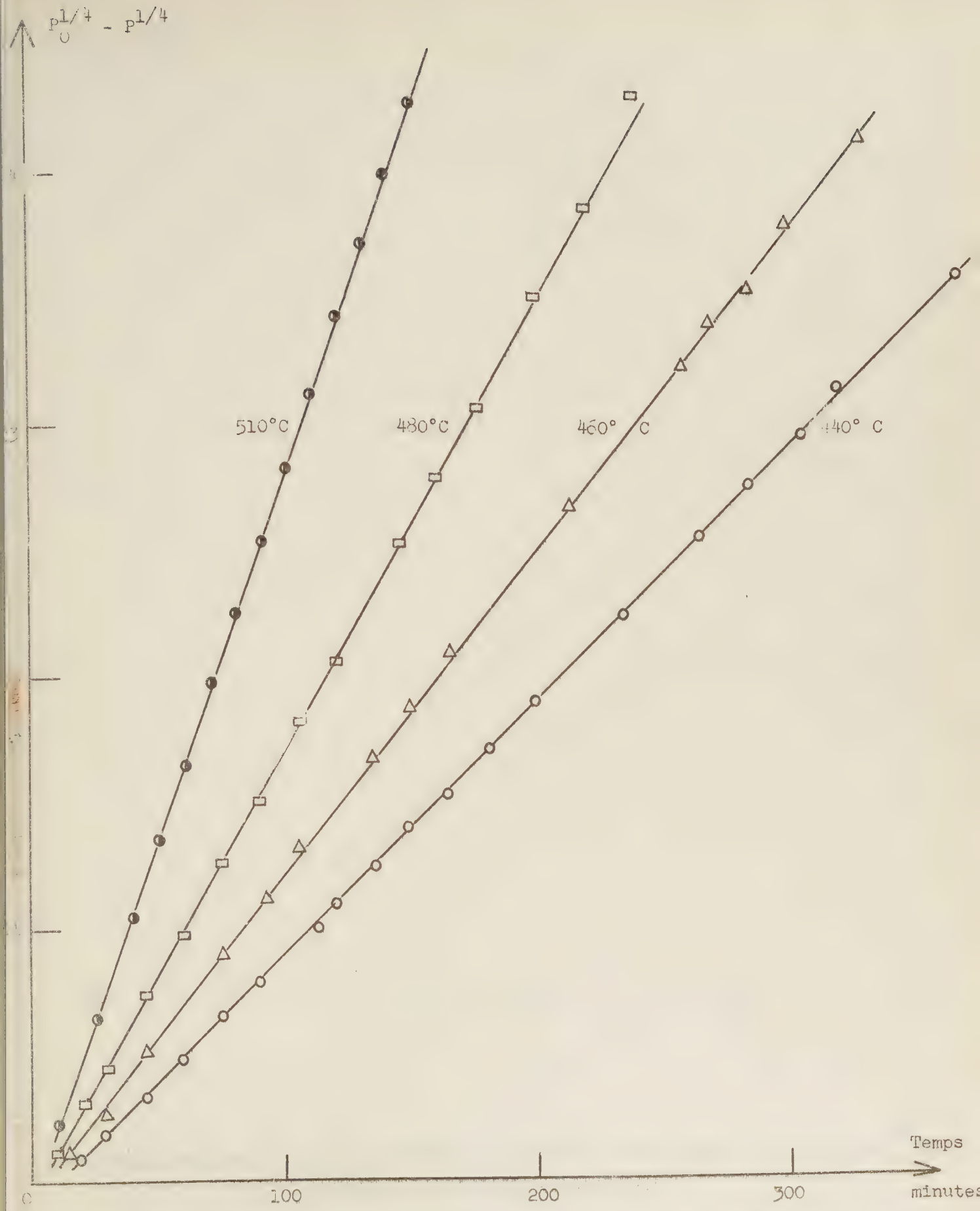


Figure 27- Transformées linéaires suivant la loi d'ordre 3/4 des courbes en traits pleins de la figure 25.

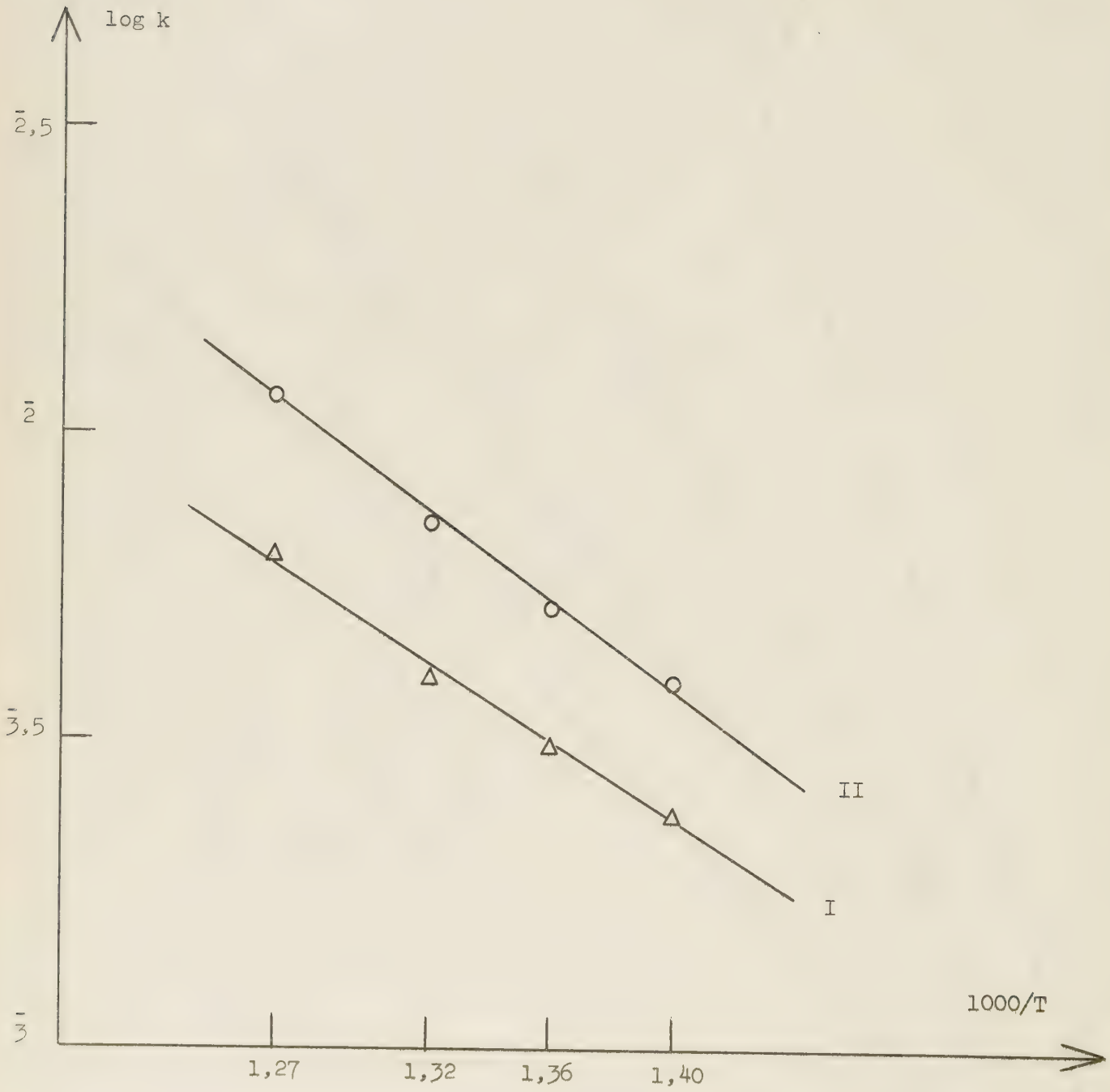


Figure 28 - Transformées linéaires d'Arrhénius relatives à des comprimés activés sous vide (I) et réoxydés (II).

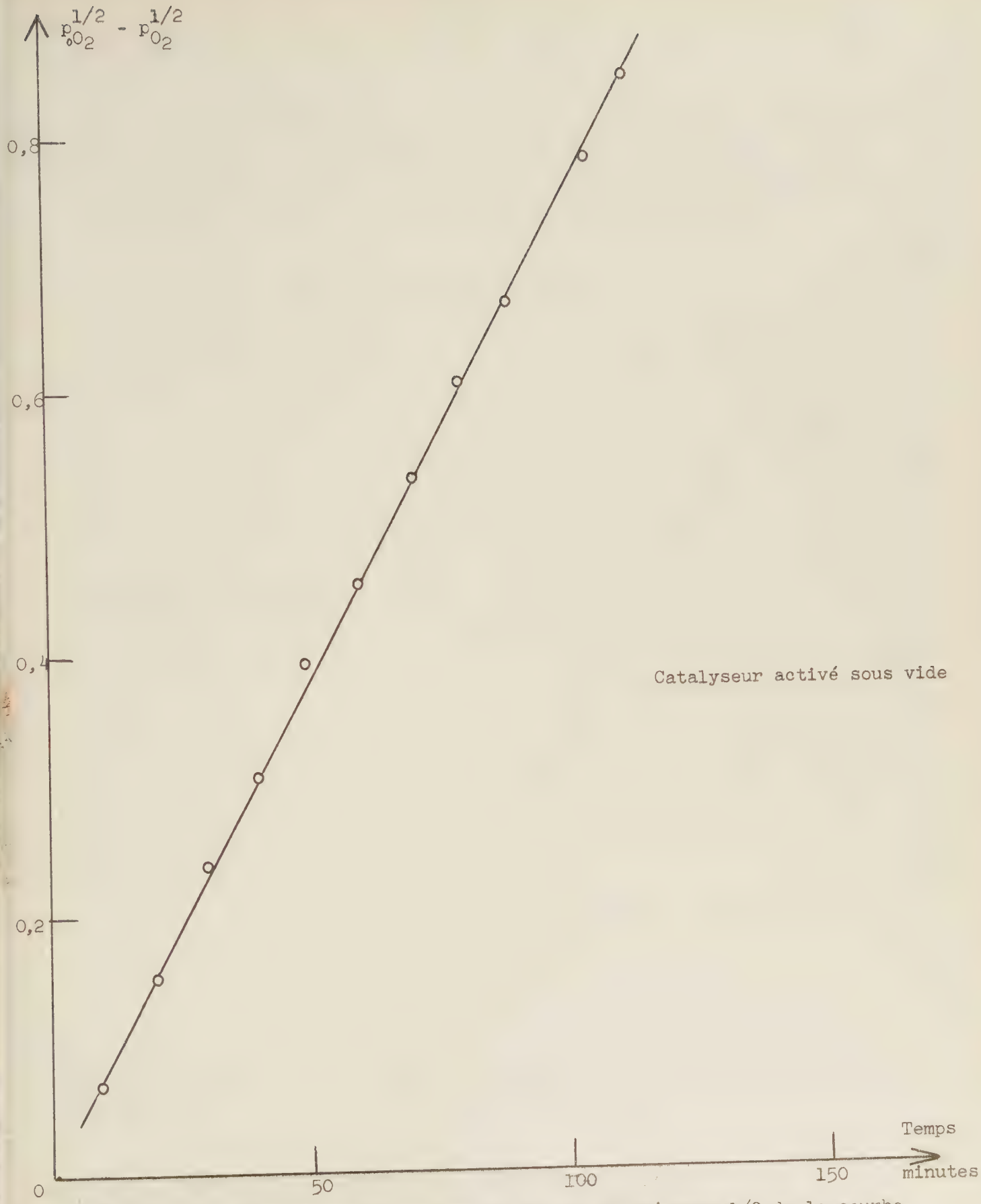


Figure 29 - Transformée linéaire suivant le loi d'ordre 1/2 de la courbe cinétique représentant la diminution de pression partielle d'oxygène en fonction du temps pour une réaction effectuée avec un mélange contenant un excès de CO

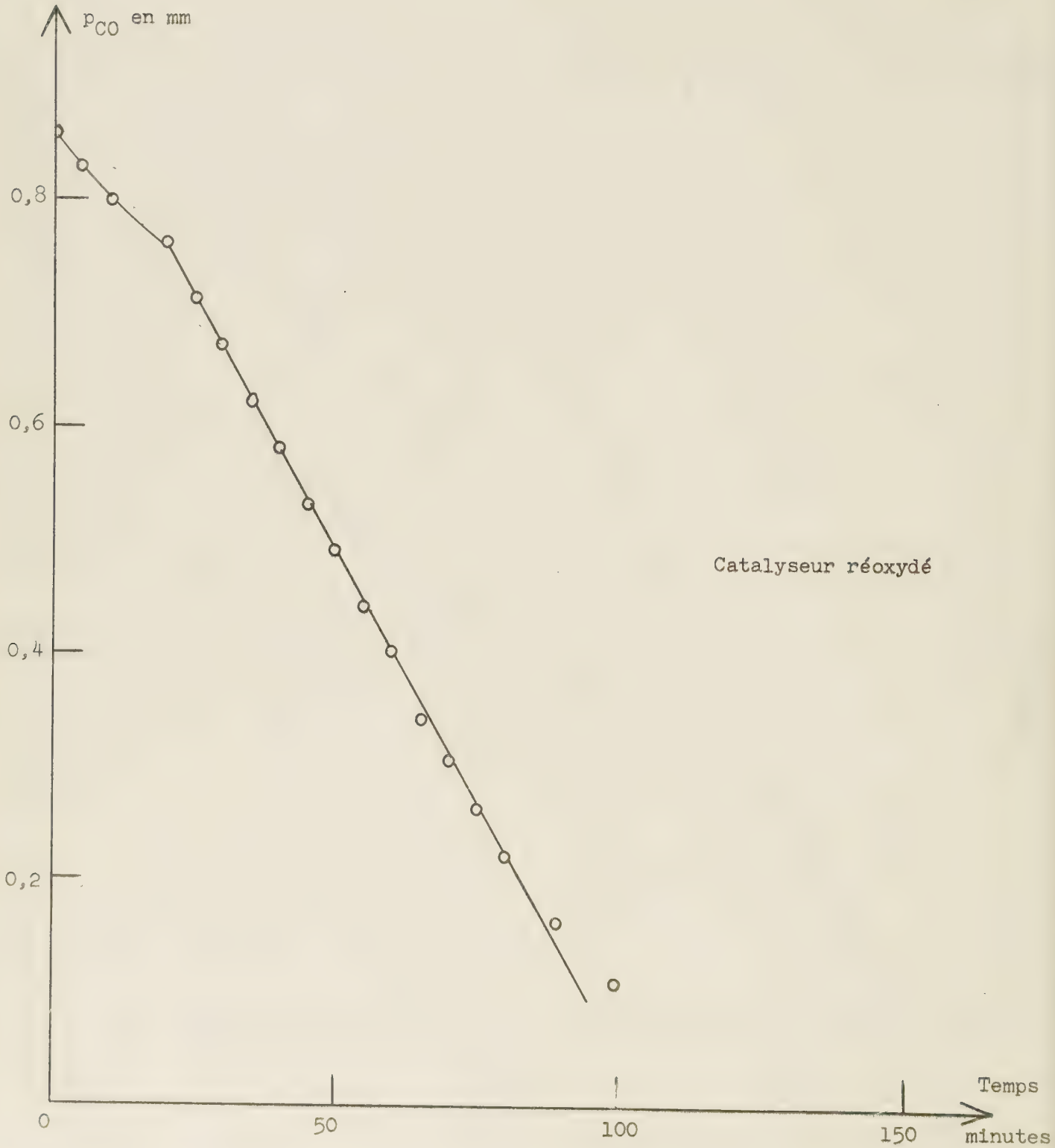


Figure 30 - Variations de la pression partielle d'oxyde de carbone en fonction du temps pour une réaction effectuée avec un mélange contenant un excès d'oxygène.

Pour les échantillons comprimés au préalable, il n'est pas possible de comparer ces constantes de vitesses qui sont exprimées par des unités différentes puisque les lois cinétiques ne sont pas les mêmes. Dans ce cas le phénomène de compensation ne peut donc être envisagé.

C - Interprétation des résultats

Il est possible de comparer les résultats des expériences cinétiques effectuées en utilisant des catalyseurs pulvérulents avec ceux relatifs aux catalyseurs ayant subi une contrainte.

L'ordre global de la réaction est augmenté dans ce dernier cas ce qui pourrait traduire un changement de mécanisme réactionnel. Cependant, quelle que soit la nature du catalyseur, l'activité catalytique diminue lorsque les défauts négatifs du solide ont été en partie comblés par réoxydation.

Aussi, une expérience a été imaginée afin de préciser le rôle des différents types de défauts dans le processus réactionnel. Des échantillons pulvérulents ou comprimés ont été chauffés directement dans l'oxygène à 500° C et la cinétique de l'oxydation de CO a été suivie comme précédemment. Les courbes cinétiques sont les mêmes que celles obtenues avec des échantillons traités à 500° C sous vide puis réoxydés à cette température sous 160 mm Hg d'oxygène et enfin désorbés sous vide à 400° C pendant 1 heure (figures 24 et 25). Dans le premier cas, seuls les défauts responsables de la conductivité du type n sont présents, alors que dans le second cas, le solide possède à la fois des défauts positifs en nombre prédominant et des défauts négatifs.

Il apparaît donc que les défauts positifs ne semblent avoir aucune influence sur le mécanisme de la réaction.

Les sites correspondant aux défauts négatifs (ce sont soit des ions titane interstitiels, soit des lacunes anioniques) semblent intervenir sur la vitesse de la réaction. En effet, le nombre de ces sites ne peut que diminuer lorsque le solide a été réoxydé et ce fait correspond également à une diminution de l'activité catalytique.

Un prétraitement du catalyseur par l'oxyde de carbone conduit à des résultats cinétiques permettant également de vérifier l'hypothèse

de l'influence des défauts négatifs sur la célérité de la réaction. En effet, lorsque les échantillons pulvérulents après avoir été chauffés sous vide pendant 12 heures à 500° C sont soumis au préalable à l'action de l'oxyde de carbone sous une pression et à une température correspondant à celles de la réaction, leur activité accrue devient équivalente à celle d'échantillons pulvérulents ayant subi une régénération (courbes analogues à celles de la figure 23). Or, l'oxyde de carbone réduit, dans les conditions de la réaction, l'anatase pulvérulente qui a été activée sous vide à 500° C. Il y a en effet, formation de gaz carbonique (décelé par spectrographie de masse) et augmentation de la conductivité de l'échantillon.

Dans le cas de comprimés activés sous vide 12 h à 500° C, ni l'oxyde de carbone, ni la régénération n'ont d'influence sur l'activité catalytique du solide.

Il est donc vraisemblable qu'après le premier chauffage sous vide à 500° C, l'anatase pulvérulente rendue non-stoechiométrique surtout par déficit d'oxygène peut encore être réduite par l'oxyde de carbone qui crée de nouveaux sites actifs, ce qui provoque une augmentation de l'activité catalytique. Les comprimés doivent - du fait de leur réactivité accrue - être réduits au maximum par l'action du vide à haute température. Aucun changement de l'activité catalytique par action de CO ou après régénération n'est donc observée dans ce dernier cas.

Enfin, il faut remarquer que la différence d'activité entre deux poudres initialement n ou p est peu marquée, alors qu'elle est plus sensible entre deux comprimés initialement n ou p. Ce fait doit traduire le nombre plus élevé de défauts de structure dans le cas de comprimés.

Il apparaît donc nettement que l'un des facteurs déterminant l'activité catalytique du bioxyde de titane vis à vis de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone est le nombre de sites créés par le départ d'oxygène, c'est à dire le nombre de sites susceptibles d'adsorber de l'oxygène.

Cependant, ces conclusions ne peuvent être acceptées qu'après avoir envisagé l'évolution des propriétés électriques de l'oxyde au cours de la réaction. Il est en effet vraisemblable que les individualités pré-

sentes (O_2, CO, CO_2) modifient la structure électronique superficielle de la masse de contact. De plus, une telle étude peut apporter des renseignements complémentaires sur le mécanisme réactionnel.

V - Evolution des propriétés électriques de l'anatase au cours de la réaction CO + 1/2 O_2

Un problème expérimental se pose pour cette étude. En effet, lorsque le mélange réactionnel est introduit dans la cellule de conductivité, à des températures comprises entre 400 et 510° C, un taux important de conversion est observé au bout de quelques heures, même en l'absence de catalyseur. La réaction doit être amorcée et catalysée par les aspérités des parois ou les parties métalliques de l'appareillage (électrodes de platine, fils de thermo-couples). Il n'est donc pas possible de suivre la cinétique de la réaction effectuée dans de telles conditions. Seules les évolutions de la résistance et du pouvoir thermo-électrique du catalyseur ont donc été envisagées.

Les expériences ont été réalisées à 440° C avec des pressions initiales de mélange stoechiométrique comprises entre 2,8 et 4,4 mm Hg. Comme pour l'étude cinétique, les échantillons de surface spécifique égale à 82 m^2/g ont été utilisés soit à l'état pulvérulent, soit comprimés. Le temps zéro correspond ici au passage de la première quantité de mélange réactionnel au travers de la valve de Fugassi.

A - Echantillons pulvérulents

Le signe et les valeurs de l'effet Seebeck au cours de la réaction effectuée sur des poudres sont inscrits dans le tableau 17. Plusieurs remarques peuvent être faites.

a) Une poudre chauffée 12 heures sous vide à 500° C est semi-conductrice du type n. L'introduction du mélange réactionnel CO + 1/2 O_2 au contact de l'échantillon ne modifie pas le signe de l'effet Seebeck. Pendant les 5 premières minutes de la réaction le P.T.E. décroît, puis croît jusqu'à la 10ème minute pour rester sensiblement constant ensuite. Un catalyseur régénéré a un comportement sensiblement identique. Au cours de la réaction le P.T.E. est plus faible que celui d'un catalyseur fraîchement préparé.

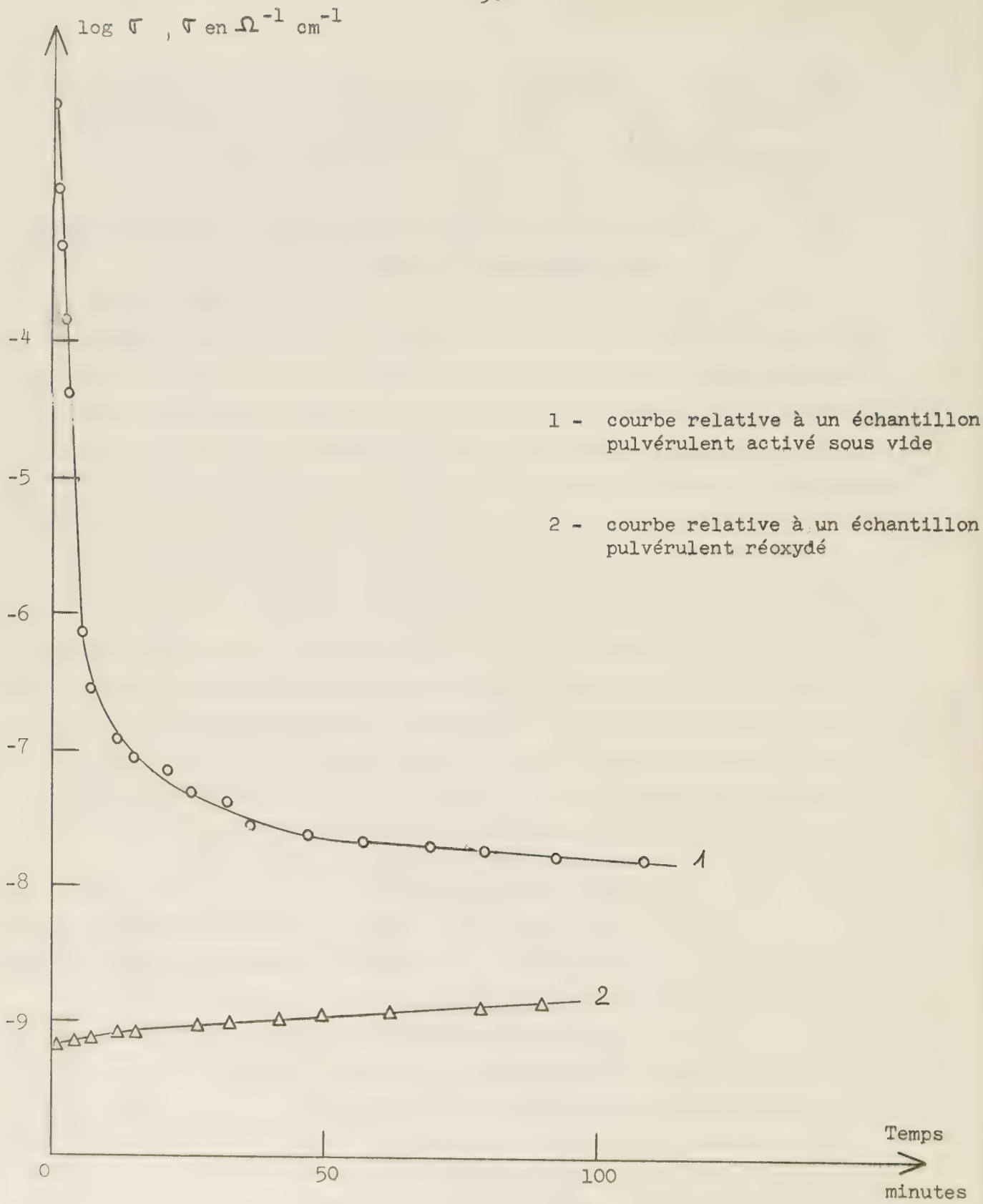

log σ , σ en Ω⁻¹ cm⁻¹
-4
-5
-6
-7
-8
-9
1 - courbe relative à un échantillon pulvérulent activé sous vide
2 - courbe relative à un échantillon pulvérulent réoxydé
1
2
0
50
100
Temps
minutes

Figure 31

b) Une poudre régénérée, chauffée 12 heures à 510° C sous atmosphère d'oxygène puis remise sous vide à 400° C pendant 1 heure est semi-conductrice du type p. Au début de la réaction (1 minute environ) le solide accuse le type p, puis le type n. Les valeurs du P.T.E. diminuent légèrement ensuite.

Les variations du logarithme de la conductivité des échantillons pulvérulents en fonction de la durée de la réaction, sont représentées par les courbes de la figure 31. Les courbes 1 et 2 sont relatives aux solides ayant subi les traitements indiqués dans les paragraphes a) et b).

Dans le premier cas, la conductivité du catalyseur décroît très fortement pendant les cinq premières minutes de la réaction. Cette diminution est moins marquée ensuite et après 30 minutes de réaction la conductivité augmente très légèrement pendant la réaction.

Tableau 17

Réaction avec un mélange CO + 1/2 O_2 à 440° C sur l'anatase pulvérulente

Temps	Après chauffage 12 h sous vide à 500° C		Après régénération		Après réoxydation puis désorption 1 h à 400°C	
	Signe de l'effet Seebeck	P.T.E. mv/o	Signe de l'effet Seebeck	P.T.E. mv/o	Signe de l'effet Seebeck	P.T.E. mv/o
0	n	29 -	n	30 10^{-2}	p	10^{-2}
20"	"		"		p	0,5 10^{-2}
1'	"	24 -	"	15 -	n	1,5 10^{-2}
2'	"	21 -	"		n	2 10^{-2}
2'30"	"	14 -	"	6 -	n	
4'30"	"	9 -	"	4,6 -	"	1,7 -
10'	"	19 -	"	13 -	"	
25'	"	18 -	"	8 -	"	0,2 -
40'	"	17 -	"	7 -	"	0,1 -
65'	"	16 -	"	6 -	"	0,1 -

B - Echantillons comprimés

Des expériences identiques réalisées en utilisant comme masse de contact des comprimés d'anatase conduisent aux résultats inscrits dans le tableau 18. Dans les deux cas (comprimés n ou p avant la réaction), le signe de l'effet Seebeck est négatif pratiquement dès que le mélange réactionnel est mis au contact du catalyseur.

Pour un semi-conducteur du type p avant la réaction, la valeur du P.T.E. reste sensiblement constante. Par contre, pour un semi-conducteur du type n avant la réaction, le P.T.E. décroît au cours des trois premières minutes de la réaction, pour croître brusquement ensuite jusqu'à la cinquième minute et diminuer légèrement au cours de la réaction.

Les variations de la conductivité représentées par les courbes de la figure 32 montrent que les échantillons comprimés ont un comportement analogue à celui des poudres. Cependant, la diminution de la conductivité dans le cas de comprimés semi-conducteurs du type n avant la réaction (courbe 1) est plus rapide que dans le cas de poudres du même type. De même, la conductivité d'un comprimé semi-conducteur du type p avant la réaction croît de façon plus sensible que celle des poudres correspondantes (courbe 2).

Il faut enfin noter que, lorsque les poudres ou les comprimés semi-conducteurs n ou p avant la réaction sont placés en présence d'un mélange non-stoechiométrique $CO + (1/2 + x)\ O_2$, le signe de l'effet Seebeck reste positif au cours de la réaction.

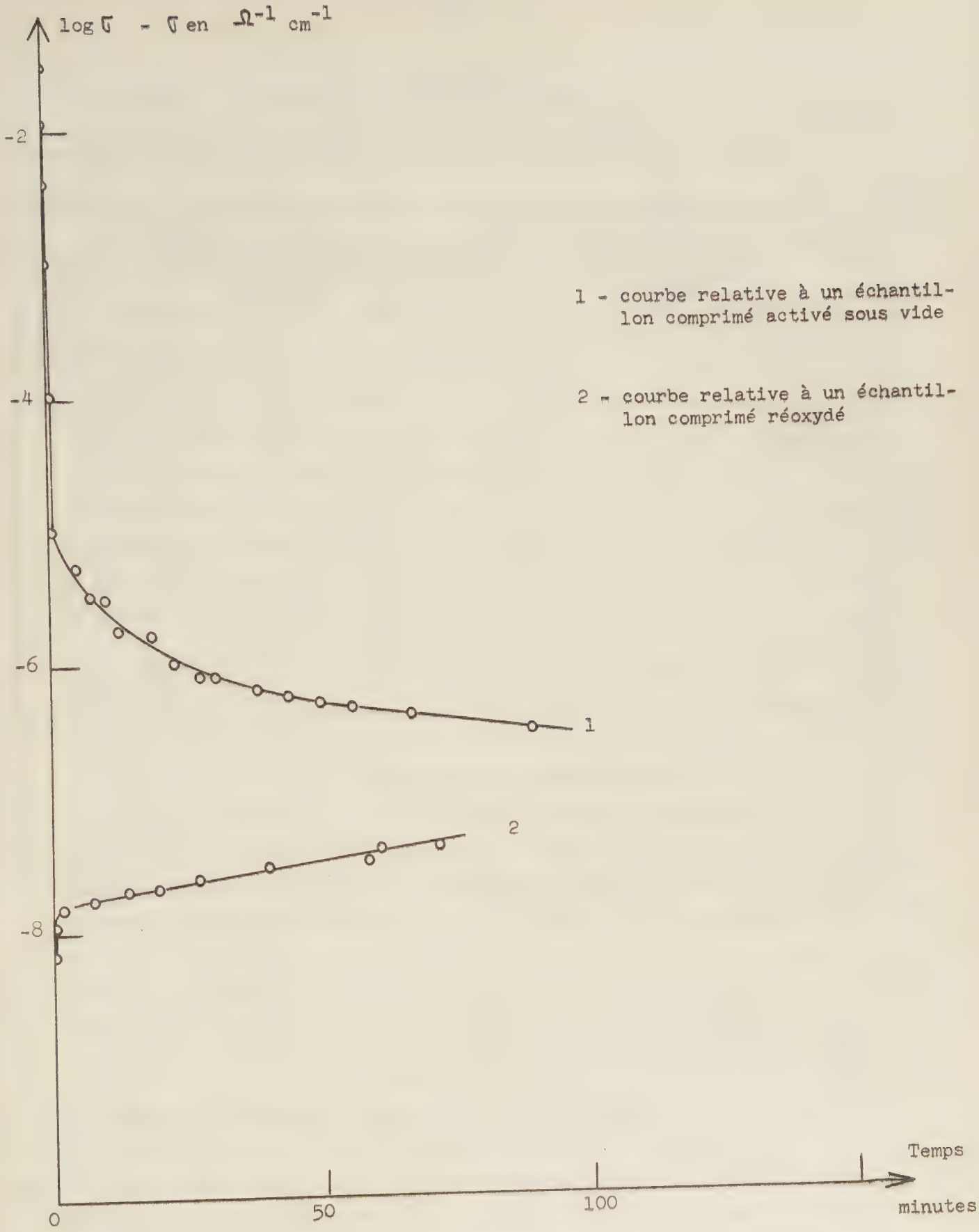

log σ - σ en Ω-1 cm-1
-2
-4
-6
-8
1 - courbe relative à un échantillon comprimé activé sous vide
2 - courbe relative à un échantillon comprimé réoxydé
1
2
Temps
minutes
0
50
100

Figure 32

Tableau 18

Réaction avec un mélange CO + 1/2 O_2 à 440°C sur l'anatase comprimée

Temps	Après chauffage sous vide 12 h à 500° C		Après réoxydation puis désorption 1 h, à 400° C	
	Signe de l'effet Seebeck	P.T.E. mv/o	Signe de l'effet Seebeck	P.T.E. mv/o
0	n	$35\ 10^{-2}$	p	$6\ 10^{-3}$
15"	n	27 -	p	$4\ 10^{-3}$
1'	"	18 -	n	$6\ 10^{-3}$
1'30"	"	16 -	n	5 -
2'	"	11 -	n	3 -
2'30"	"	11 -	"	2 -
5'	"	29 -	"	1,7 -
12'	"	24 -	"	1 -
30'	"	22 -	"	1 -
60'	"	22 -	"	6 -
90'	"	19 -	"	5,6 -

C - Interprétation des résultats

L'étude des propriétés électriques des catalyseurs pendant la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone ne modifie pas les conclusions émises après les expériences cinétiques. Au contraire, des confirmations et des renseignements supplémentaires sur le mécanisme réactionnel peuvent être apportés.

Quel que soit le traitement préalable des échantillons, ceux-ci restent ou deviennent semi-conducteurs du type n au cours de la réaction effectuée avec un mélange stoechiométrique de réactifs.

a) Echantillons chauffés sous vide à 500° C pendant 12 h

L'examen des variations du pouvoir thermo-électrique et de la résistance d'échantillons pulvérulents ou comprimés et semi-conducteurs du type n conduit à imaginer le processus suivant. L'oxyde possède dès le départ des sites susceptibles d'adsorber de l'oxygène car il est du type n prédominant.

Aussi est-il probable que l'oxygène du mélange réactionnel s'adsorbe rapidement sur ces sites, sous forme ionique, en captant les électrons quasi-libres du réseau.

La diminution de la conductivité et la diminution du P.T.E. pendant les premières minutes de la réaction (3' dans le cas de comprimés, 5' dans le cas de poudres) rendent compte de ce phénomène.

Le processus change ensuite puisque le P.T.E. augmente, tandis que la conductivité tout en continuant à décroître tend vers un palier. Cette évolution du P.T.E. et de la conductivité ne peut s'expliquer maintenant que par une diminution à son tour du nombre de défauts positifs. Seule l'adsorption de l'oxyde de carbone, sur les sites correspondant aux défauts positifs peut être responsable des variations observées. En effet, l'oxyde de carbone qui est un donneur d'électrons peut en s'adsorbant neutraliser les défauts positifs ou diminuer leur nombre. Cette diminution doit être importante car le CO sature la surface (l'ordre zéro par rapport à l'oxyde de carbone est la preuve de cette saturation).

L'activation préalable du solide a créé à la surface de celui-ci un nombre plus élevé de défauts négatifs que de défauts positifs puisque le catalyseur est semi-conducteur du type n. Au cours des premières minutes de la réaction, l'adsorption de l'oxygène tend à diminuer le nombre de défauts négatifs. Comme l'adsorption de l'oxygène diminue au cours du temps, puisque sa pression partielle décroît et que ce gaz ne sature pas la surface, il est normal que le nombre de défauts positifs diminue plus fortement que le nombre de défauts négatifs, ce dont rend compte l'augmentation du pouvoir thermo-électrique de signe n. D'autre part, la conductivité tend vers un palier car l'adsorption d'oxygène diminue.

Ce processus d'adsorption de l'oxygène puis de l'oxyde de carbone est confirmé par le fait que, lorsque la réaction est effectuée avec un mélange de réactifs contenant un excès d'oxygène, une période d'induction assez longue (10 à 20') est observée sur les courbes représentant la diminution de la pression partielle d'oxyde de carbone en fonction du temps (figures 21 et 30).

Il est d'autre part possible que l'oxyde de carbone s'adsorbe éga-

lement sur les ions métalliques Ti^{4+}, ce qui est notamment le cas des catalyseurs exempts de trous positifs, (oxydes chauffés directement dans l'oxygène).

Il semble donc d'après ces résultats que l'oxygène et l'oxyde de carbone ne s'adsorbent pas sur les mêmes sites. L'étude cinétique permet d'autre part, d'émettre quelques hypothèses. L'ordre par rapport à l'oxygène est égal à 1/2, ce qui signifie probablement que ce gaz s'adsorbe sous forme dissociée (81) sans saturer la surface. Aux températures inférieures à 500° C il est possible que l'oxygène soit adsorbé sous forme d'ions O^- et non pas O^{--} (82, 83).

L'ordre zéro par rapport à l'oxyde de carbone semble indiquer que ce gaz sature la surface. D'après la théorie de LANGMUIR, la vitesse de la réaction, v, est proportionnelle au produit des fractions θ_{O^-} et θ_{CO} de la surface recouvertes respectivement par l'oxygène sous forme dissociée et par l'oxyde de carbone.

$$v = C \ \theta_{O^-} \cdot \theta_{CO}$$

Si les gaz sont adsorbés réversiblement, il est possible d'écrire :

$$\frac{d\theta_{O^-}}{dt} = k_1 \, p_{O_2} \, (1 - \theta_{O^-})^2 - k_{-1} \, \theta_{O^-}^2 \qquad [1]$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_2 \, p_{CO} \, (1 - \theta_{CO}) - k_{-2} \, \theta_{CO} \qquad [2]$$

A l'état stationnaire [1] = [2] = 0. D'où les valeurs de θ_{O^-} et θ_{CO} :

$$\theta_{O^-} = \frac{K \, p_{O_2}^{1/2}}{1 + K \, p_{O_2}^{1/2}} \qquad \text{avec } K = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2}$$

$$\theta_{CO} = \frac{K' \, p_{CO}}{1 + K' \, p_{CO}} \qquad \text{avec } K' = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

En tenant compte des hypothèses précédentes (θ_{O^-} faible et θ_{CO} grand), il est possible de négliger $K \, p_{O_2}^{1/2}$ devant 1 et 1 devant $K' p_{CO}$ d'où

$V = C \; p_{O_2}^{1/2}$, loi de vitesse qui correspond aux résultats cinétiques.

Cependant, l'équilibre d'adsorption peut ne pas être réalisé. En effet, l'oxygène ne s'adsorbe pas de façon entièrement réversible (chapitre 3 - E). Il peut en être de même pour l'oxyde de carbone. Dans ce cas, il est nécessaire de faire intervenir le fait que la désorption des réactifs est due aussi à la réaction (84, 85).

Les équations générales représentant les variations des fractions de la surface recouvertes par les réactifs, au cours du temps sont alors :

$$\frac{d\,\theta_{O-}}{dt} = k_1 \, (1 - \theta_{O-})^2 \, p_{O_2} - k_{-1} \, \theta_{O-}^2 - k_2 \, \theta_{O-} \, \theta_{CO} \qquad [3]$$

$$\frac{d\,\theta_{CO}}{dt} = k_3 \, (1 - \theta_{CO}) \, p_{CO} - k_{-3} \, \theta_{CO} - k_2 \, \theta_{O-} \, \theta_{CO} \qquad [4]$$

A l'état stationnaire $[3] = [4] = 0$.

Plusieurs cas peuvent être envisagés. La loi de vitesse peut en effet être recherchée en faisant intervenir l'importance relative des vitesses de disparition des réactifs de la surface, résultant soit de la désorption elle-même (deuxième terme), soit de la réaction (troisième terme).

Dans un seul cas, il est possible d'aboutir à une loi de vitesse conforme aux résultats cinétiques. Ce schéma correspond aux conditions suivantes :

- le départ de l'oxygène de la surface est dû à la désorption et à la réaction,

- le départ de l'oxyde de carbone de la surface est dû essentiellement à la réaction . Ce comportement de CO adsorbé est notamment confirmé par le fait que même dans le cas du catalyseur préalablement activé sous vide à 500° C, donc contenant déjà un déficit d'oxygène, l'action de CO conduit à la formation de CO_2 ;

[3] et [4] s'écrivent alors :

$$\frac{d\,\theta_{O^-}}{dt} = k_1\, p_{O_2}\,(1 - \theta_{O^-})^2 - k_{-1}\,\theta^2_{O^-} - k_2\,\theta_{O^-}\,\theta_{CO} \qquad [3]$$

$$\frac{d\,\theta_{CO}}{dt} = k_3\, p_{CO}\,(1 - \theta_{CO}) - k_2\,\theta_{O^-}\,\theta_{CO} \qquad [5]$$

à l'état stationnaire, $[3] = [5] = 0$ et

$$k_1\, p_{O_2}\,(1 - \theta_{O^-})^2 - k_{-1}\,\theta^2_{O^-} - k_3\, p_{CO}\,(1 - \theta_{CO}) = 0 \qquad [6]$$

En faisant intervenir les hypothèses $\theta_{O^-} \longrightarrow 0$ et $\theta_{CO} \longrightarrow 1$, il est possible d'écrire

$$\theta^-_O = k'\, p^{1/2}_{O_2} \qquad \text{et} \qquad v = C.\, p^{1/2}_{O_2}$$

Il ressort donc de ces considérations que le processus d'adsorption des réactifs le plus probable serait le suivant (en utilisant la notation de REES (86))

$$O_{2\,g} + 2\,\boxed{e^-} \longrightarrow O^-/\square + O^-/\square$$

$$CO_g + \triangle p \longrightarrow CO^+/\triangle$$

où $\square$ est un site correspondant aux défauts négatifs

$\triangle$ est un site correspondant aux défauts positifs

L'oxygène s'adsorbe en partie réversiblement, tandis que l'oxyde de carbone est adsorbé irréversiblement. Ce dernier résultat n'est pas surprenant puisque l'oxyde de carbone mis au contact du catalyseur le réduit partiellement.

b) <u>Echantillons réoxydés</u>

Dans le cas d'échantillons pulvérulents ou comprimés, réoxydés et rendus semi-conducteurs du type p, le mécanisme ne doit pas être tout à fait identique.

En effet, dès les premières secondes de la réaction, le signe de l'effet Seebeck est modifié. Après réoxydation du solide, il n'y a presque

plus de défauts négatifs à sa surface. Le changement de signe de l'effet Seebeck ne peut donc s'expliquer que par création de défauts négatifs, due très vraisemblablement à l'action réductrice de l'oxyde de carbone. La valeur très faible du P.T.E. indique que les deux types de défauts sont en nombre sensiblement équivalent. L'augmentation de la conductivité (qui est exaltée dans le cas de comprimés) au cours des premières minutes de la réaction confirme l'hypothèse d'une réduction superficielle du catalyseur par l'oxyde de carbone du mélange réactionnel. Une étape supplémentaire vient donc s'ajouter au processus réactionnel.

$$CO_g + O^{--}_{réseau} \longrightarrow CO_{2\ g\ ou\ ads} + 2\,\boxed{e^-}$$

L'évolution du P.T.E. d'un catalyseur initialement semi-conducteur du type n (mais possèdant les deux types de défauts, ceux du type n étant en nombre prédominant), au cours d'une réaction effectuée en présence d'un mélange $CO + (1/2 + x)\ O_2$, peut être interprétée grâce aux hypothèses émises plus haut. En effet, dès l'introduction du mélange réactionnel le catalyseur présente une semi-conductivité du type p, tandis que le P.T.E. croît légèrement au cours de la réaction. L'oxygène qui est en excès dans le mélange réactionnel doit combler presque en totalité les défauts négatifs. Les seuls défauts présents sont alors des défauts positifs et l'oxyde de carbone neutralise ensuite les trous positifs, ce que traduit l'augmentation du P.T.E. La réaction est d'ordre global nul, l'oxyde de carbone saturant toujours la surface alors que la pression d'oxygène ne diminue que peu au cours du temps. Le nombre de sites ayant adsorbé ce gaz ne doit pas être modifié durant la réaction avec le mélange non-stoechiométrique.

Donc Θ_{O^-} = constante et $\Theta_{CO} \longrightarrow 1$. D'où v = constante.

VI - Autoinhibition par le gaz carbonique et mécanisme de la réaction

La vitesse initiale des réactions effectuées sur des échantillons pulvérulents ou au préalable comprimés, activés sous vide à 500° C a été mesurée pour différentes pressions initiales de mélange stoechiométrique. La

pente de la droite représentant le logarithme de cette vitesse initiale en fonction du logarithme de la pression initiale représente l'ordre au temps zéro. L'ordre global initial est voisin de 1/2 (courbes 1 et 2 de la figure 37). Pour les échantillons sous forme de poudre, l'ordre global au cours du temps est donc le même que l'ordre initial. Pour les comprimés l'ordre global au cours du temps (qui était égal à 1) est supérieur d'une part à l'ordre global initial (1/2) et d'autre part à la somme des ordres partiels par rapport aux réactifs (1/2 + 0. Paragraphe 4). Ces anomalies dans le cas de catalyseurs préalablement comprimés sont caractéristiques d'une autoinhibition au cours de la réaction (80).

L'inhibition observée dans le cas de catalyseurs comprimés n'est pas due à un phénomène de diffusion. Il est possible d'envisager que la compression conduit à un arrangement des particules à la fois cubique et hexagonal, la porosité étant de l'ordre de 40 % (87). Le coefficient de diffusion du type Knudsen pour un catalyseur poreux est donné par l'expression

$$D_{eff} = 19,4 \frac{\theta^2}{\tau \, Sg \, \rho_p} \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (88)$$

où θ est la porosité, τ un facteur empirique (voisin de 2), ρ_p la densité des particules, Sg la surface totale du catalyseur. D_{eff} est de l'ordre de 5.10^{-4} cm^2/sec. Le calcul du coefficient d'efficacité η donné par l'expression $\eta = \frac{th\Phi}{\Phi}$ où Φ est le module de Thiele (88, 89) conduit à une valeur voisine de 1. En effet, $\Phi = R \sqrt{\frac{kv}{D_{eff}}}$ où R est le rayon des fragments supposés sphériques et kv la constante de vitesse par unité de volume, est très faible. Or $th\Phi \sim \Phi$ quand $\Phi \longrightarrow 0$ Donc $\eta \rightarrow 1$ et la diffusion ne doit pas intervenir.

D'autre part, si ce phénomène intervenait le processus réactionnel serait modifié dès le temps zéro et l'ordre global initial serait le même que l'ordre au cours du temps. Il apparaît au contraire que l'ordre initial qui est égal à 1/2 (au lieu de 3/4 et 1) est la somme des ordres partiels par rapport à l'oxygène et à l'oxyde de carbone (1/2 + 0).

De plus, les ordres globaux par rapport au temps sont différents (1 et 3/4) bien qu'ils soient relatifs à des catalyseurs de même texture. Seule la structure superficielle de ces solides est différente, les comprimés accusant l'ordre 3/4 étant réoxydés.

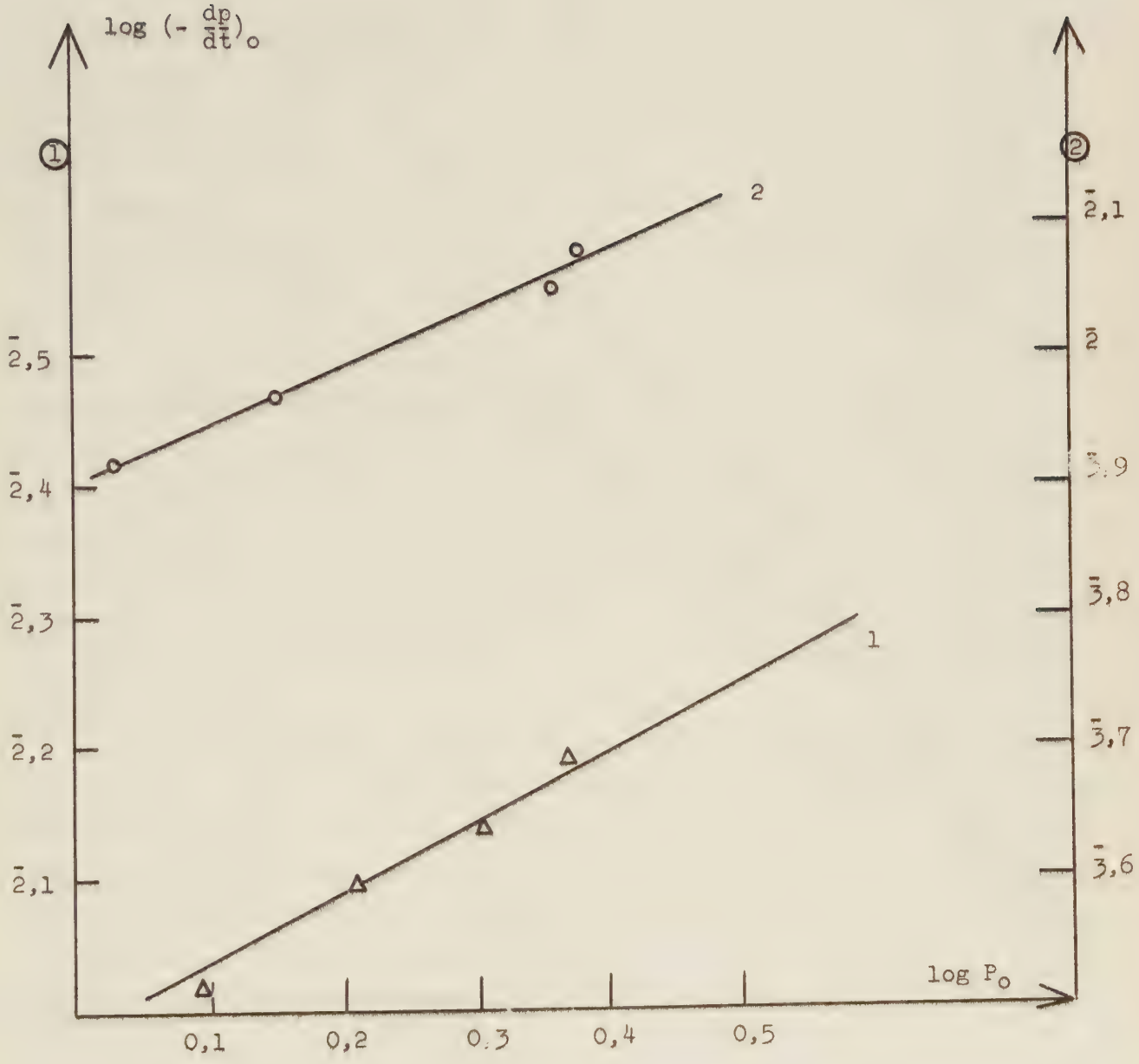


Figure 33 - Détermination de l'ordre initial

1 - Poudres

2 - Comprimés

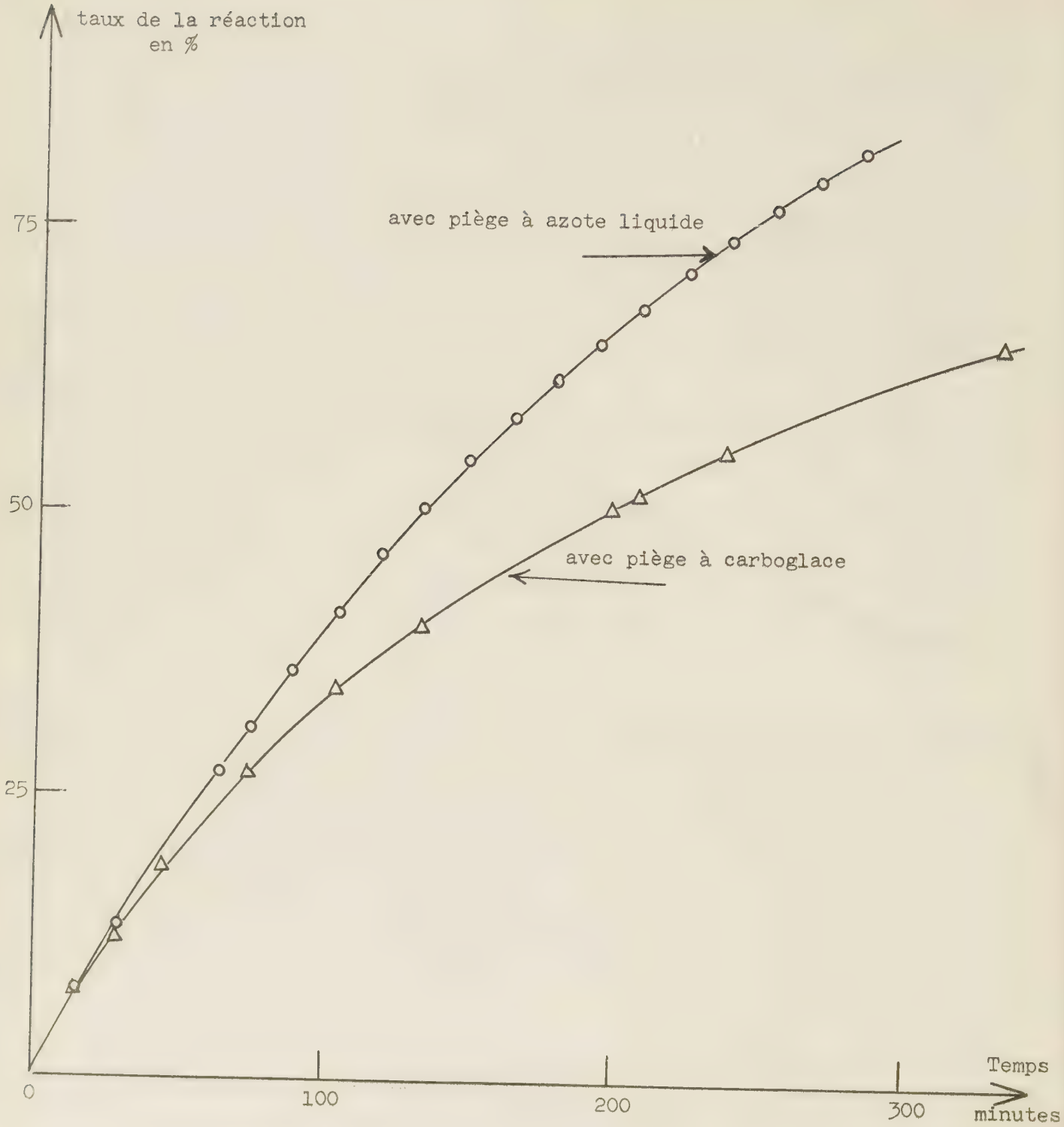


Figure 34 - Variations du taux de la réaction en fonction du temps pour une réaction effectuée à 440° C sur un échantillon comprimé activé sous vide.

La seule hypothèse qu'il faut donc retenir pour expliquer l'accroissement de l'ordre réactionnel est celle faisant intervenir l'auto-inhibition par le gaz carbonique (80). En effet, lorsque le CO_2 n'est pas piégé (le piège à azote liquide étant remplacé par un piège à carboglace), la vitesse de la réaction décroît encore davantage et l'ordre global déterminé par la méthode intégrale devient voisin de 1,4 (figure 34). Un tel ordre est donc apparent et ne traduit pas le mécanisme réactionnel. Il faut enfin noter que cette inhibition semble moins marquée dans le cas de comprimés réoxydés puisque l'ordre global de la réaction au cours du temps n'est plus que de 3/4. De plus, malgré le fait que le catalyseur réoxydé présente une inhibition moindre par le CO_2 (ordre 3/4) que le catalyseur activé sous vide (ordre 1), son activité catalytique reste cependant inférieure (tableau 18).

Le gaz carbonique est un accepteur d'électrons. En effet, l'adsorption de CO_2 sur la surface du solide activé sous vide provoque une diminution de la conductivité de celui-ci. Pour l'anatase chauffée au préalable à 500° C sous vide, le traitement pendant 5 heures à 400° C sous 100 mm Hg de CO_2 provoque une diminution de la conductivité de $2,5\ 10^{-3}$ à $5\ 10^{-5}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$. Il est logique de penser que le CO_2 s'adsorbe d'autant plus fortement à la surface du catalyseur en compétition avec l'oxygène que le nombre de défauts du solide est plus élevé et leurs caractères énergétiques plus marqués.

Cette hypothèse explique le changement de l'ordre de la réaction suivant que l'oxyde est initialement un comprimé semi-conducteur n (ordre 1, inhibition la plus forte) ou p (ordre 3/4, inhibition moindre) ou qu'il est sous forme de poudre (ordre 1/2, absence d'inhibition). Donc, le gaz carbonique doit être adsorbé plus fortement sur les sites des comprimés activés sous vide que sur ceux des comprimés réoxydés. Parallèlement, l'activité accrue des solides activés est due au nombre plus élevé de défauts créés par le départ de l'oxygène.

Un autre argument en faveur de cette hypothèse réside dans le fait que pour la température de réaction de 380° C seulement, la cinétique de la réaction au contact d'une poudre activée sous vide à 500° C suit une loi d'ordre 3/4 (au lieu de 1/2. Paragraphe 4). Le gaz carbonique doit donc rester partiellement adsorbé à cette température, ce qui explique une dé-

croissance accrue de la vitesse au cours du temps, traduite par un ordre accru.

En résumé, le gaz carbonique inhibe la réaction lorsqu'il occupe les sites susceptibles d'adsorber de l'oxygène. Cette inhibition est effective dans le cas de masses de contact ayant subi une contrainte et possèdant de ce fait un nombre élevé de défauts négatifs qui doivent également présenter des caractéristiques énergétiques exaltées. L'ordre 3/4 ou 1 est un ordre apparent résultant de l'autoinhibition, l'ordre réel traduisant le mécanisme réactionnel étant égal à 1/2.

Un mécanisme possible de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone au contact de l'anatase rendue non-stoechiométrique par chauffage sous vide à 500° C, s'écrirait

$$O_{2\,g} + 2\,\boxed{e^-} \longrightarrow O^-/\square + O^-/\square \qquad \text{(I)}$$

$$CO_{g} + \triangle p \longrightarrow CO^+/\triangle \qquad \text{(II)}$$

$$CO^+/\triangle + O^-/\square \longrightarrow CO_{2\,g} + \triangle p + \boxed{e^-} \text{ .. dans le cas de catalyseurs pulvérulents}$$

$$CO^+/\triangle + O^-/\square \longrightarrow CO_2^-/\square + \triangle p \longrightarrow CO_{2\,g} + \triangle p + \boxed{e^-} \text{ .. dans le cas de catalyseurs au préalable comprimés.} \qquad \text{(III)}$$

L'étape (III) serait déterminante. En effet, si la réaction entre les espèces adsorbées se fait avec la vitesse la plus lente, le recouvrement de la surface par l'oxygène (Θ_{O^-}) dépend de la pression de ce gaz à la puissance 1/2 (équation [5]).

Dans le cas de solides réoxydés une réaction initiale supplémentaire interviendrait :

$$CO_{g} + O^{--}_{\text{réseau}} \longrightarrow CO_{2\,g} + 2\,\boxed{e^-}$$

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

Les travaux présentés dans ce mémoire avaient pour objet, l'étude de l'élaboration et des propriétés du bioxyde de titane sous forme divisée.

Le procédé de préparation des oxydes métalliques mis au point par CUER (20) a été utilisé. L'oxyde est obtenu par décomposition du tétrachlorure de titane dans la flamme oxhydrique. Afin de disposer d'une matière première pure une méthode de purification du $TiCl_4$ a été imaginée. Elle conduit à un liquide ne contenant que des traces infimes de fer. Le réacteur utilisé permet d'effectuer la réaction de décomposition du chlorure volatil dans une flamme éloignée de toute paroi. Les gaz réactifs (O_2, H_2, $TiCl_4$) sont envoyés dans des tubes concentriques formant le chalumeau multitubulaire. L'interposition d'un courant annulaire d'azote entre le comburant porteur du chlorure et le combustible évite l'obstruction des buses du chalumeau par les particules d'oxyde de titane.

Le solide obtenu est de l'anatase très pure, sous forme de sphères non poreuses et homodispersées dont le diamètre peut varier de 100 à 2600 Å. Les paramètres du fonctionnement du chalumeau, intervenant sur la texture des oxydes ont été examinés.

A température de flamme constante la taille des particules varie dans le même sens que le débit de chlorure. A débit de chlorure constant, la taille des particules varie dans le même sens que la température de la flamme.

Dans tous les cas, le bioxyde de titane préparé présente la même structure cristalline (anatase).

Par réinjection dans la flamme oxhydrique de particules fines de TiO_2, il a été aussi possible de préparer des échantillons constitués de particules sphériques, homodispersées et de diamètres supérieurs à 10 μ. Ces solides purs sont un mélange d'anatase et de rutile.

La méthode de préparation qui a été étudiée présente donc un grand intérêt puisqu'elle permet d'obtenir des échantillons homodispersés d'anatase de granulométrie variant à volonté dans de larges limites. Le solide fabriqué par ce procédé continu est pur. Il est peu abrasif du fait

de sa structure cristalline (anatase) et de la forme sphérique des particules, et ne présente aucune porosité. Enfin, sa granulométrie est très régulière.

L'anatase préparée dans le chalumeau oxhydrique a donc des propriétés susceptibles de trouver une large application industrielle, en particulier dans le domaine des pigments et des charges de matières plastiques.

La grande surface accessible de ces solides permet aussi d'envisager des utilisations dans le domaine de la catalyse.

Les propriétés électroniques de l'anatase préparée dans le chalumeau oxhydrique ont été définies. Nous avons envisagé en particulier l'influence de la réactivité physico-chimique du bioxyde de titane, sur les modifications de sa composition chimique entraînant des changements de structure électronique.

L'anatase peut être rendue non-stoechiométrique par déficit d'oxygène et de titane après un traitement thermique modéré (500° C) dans le vide poussé.

La technique thermo-gravimétrique a permis de montrer que l'anatase au préalable comprimée et dont le réseau a ainsi subi, au moins en surface, des contraintes, accuse après chauffage sous vide à 500° C un déficit d'oxygène plus important que celui présenté par l'anatase pulvérulente traitée dans les mêmes conditions.

Les mesures de la conductivité et du pouvoir thermo-électrique de ces solides montrent que l'anatase chauffée sous vide à 500° C perd à la fois de l'oxygène et du titane. Le déficit d'oxygène est prédominant et se traduit par une semi-conductivité du type n. Le solide réoxydé présente une semi-conductivité du type p car seuls les défauts positifs restent présents.

Ces propriétés sont exaltées lorqu'il est fait appel à des oxydes plus divisés ou comprimés au préalable. Il est normal que ces phénomènes soient observés de façon plus nette lorsque le nombre d'ions superficiels intéressés par ces modifications est plus élevé du fait d'une surface spécifique accrue. De même, la création de contraintes réticulaires doit se traduire dans une désorganisation partielle de la structure superficielle. Un abaissement de

l'énergie des liaisons entre les ions superficiels de l'oxyde doit en résulter ce qui exalte la réactivité physico-chimique du solide. La non-stoechiométrie créée par le traitement sous vide poussé est alors plus marquée.

Nous avons ainsi montré que le bioxyde de titane dont la réactivité physico-chimique est accrue - du fait d'une surface spécifique élevée et d'une désorganisation créée par la compression du solide - possède des propriétés inhabituelles puisqu'un simple traitement sous vide poussé à 500° C, provoque un net déficit d'oxygène et de titane à sa surface. Ainsi, l'anatase pure peut présenter une semi-conductivité du type n ou p.

D'autres travaux effectués sur le même oxyde de titane ont permis par ailleurs de mettre en évidence le fait que le solide irradié sous vide et à température ambiante par les rayons ultra-violets, devient non-stoechiométrique par déficit d'oxygène (90).

L'activité catalytique de l'anatase a été mise en parallèle avec ses défauts de structure superficielle. L'étude cinétique de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone entre 400 et 510° C sur des échantillons pulvérulents ou comprimés, semi-conducteurs n ou p permet de montrer que le facteur déterminant l'activité catalytique du bioxyde de titane est le nombre de sites créés par le départ d'oxygène. Les sites correspondant aux trous positifs ne semblent avoir aucune influence sur cette activité.

L'étude des propriétés électriques (conductivité, P.T.E.) du solide au cours de la réaction permet de préciser le processus d'adsorption des réactifs. L'oxygène s'adsorberait sur les sites négatifs, l'oxyde de carbone neutraliserait les sites positifs.

Pour les échantillons pulvérulents, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la pression d'oxygène à la puissance 1/2. En effet, l'ordre global de la réaction au cours du temps (1/2) est égal d'une part à l'ordre global initial (1/2) et d'autre part à la somme des ordres partiels par rapport à l'oxygène (1/2) et à l'oxyde de carbone (0). Il a été déduit de ces résultats que l'oxygène s'adsorbe sous forme dissociée et que l'étape déter-

minante du processus réactionnel pourrait être

$$CO^{+}/\Delta + O^{-}/\square \longrightarrow CO_{2\,g} + \Delta p + \boxed{e^{-}}$$

Comme la surface semble être saturée par le CO, le recouvrement par l'oxygène dépend alors de la pression de ce gaz à la puissance 1/2. La vitesse d'adsorption d'oxygène ne saurait être la vitesse déterminante car elle est directement proportionnelle au nombre de chocs, donc à la pression de ce gaz.

Pour les échantillons comprimés, l'ordre global initial (1/2) et la somme des ordres partiels par rapport à l'oxygène (1/2) et à l'oxyde de carbone (0), sont différents des ordres globaux par rapport au temps (1 pour les comprimés activés sous vide et 3/4, pour les comprimés réoxydés). Ces ordres globaux ne sont qu'apparents et peuvent être attribués à une inhibition par le gaz carbonique dont l'adsorption se ferait sur les sites susceptibles d'adsorber de l'oxygène. Cette adsorption serait d'autant plus élevée que le nombre et les caractères énergétiques de ces sites seraient exaltés. L'étape déterminante serait dans le cas de catalyseurs comprimés :

$$CO^{+}/\Delta + O^{-}/\square \longrightarrow CO_{2}^{-}/\square + \Delta p \longrightarrow CO_{2\,g} + \Delta p + \boxed{e^{-}}$$

Nous avons ainsi montré qu'une relation entre l'activité catalytique et les défauts de structure de l'anatase, et notamment les défauts dus au départ de l'oxygène du réseau superficiel, pouvait être envisagée. La création de ces défauts entraînant une modification des propriétés électroniques du bioxyde de titane, il n'est pas impossible que l'activité catalytique soit aussi liée à ces propriétés électroniques. Cependant, cette modification peut également être une simple conséquence des altérations de structure sans jouer un rôle déterminant dans l'acte catalytique. Une étude plus approfondie, en faisant appel en particulier à des oxydes "dopés" comme masses de contact dans la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone doit permettre d'éliminer ou au contraire d'incriminer le facteur électronique.

BIBLIOGRAPHIE

1 - LANGMUIR I. — J. Am. Chem. Soc. 1916, 38, 2221
J. Am. Chem. Soc. 1918, 40, 1361

2 - LANGMUIR I. — Trans. Faraday Soc. 1921, 17, 617
ADKINS H. — J. Am. Chem. Soc. 1922, 44, 2175
BURK E.H. — J. Phys. Chem. 1926, 30, 1134

3 - DOWDEN D.A. — J. Chem. Soc. 1950, p. 242

4 - NYROP J.E. — J. Phys. Chem. 1935, 39, 643

5 - ARGHIROPOULOS B. — Thèse Lyon 1962, n° 136

6 - WOLKENSTEIN T. — J. Chim. Phys. URSS 1948, 22, 311
1950, 24, 1068
1951, 25, 1214

7 - AIGRAIN D. et DUGAS C. — Z. Elektrochem. 1952, 56, 363

8 - BOUDART M. — J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 1531

9 - HAUFFE K. et ENGEL H.J. — Z. Elektrochem. 1952, 56, 366
Z. Elektrochem. 1953, 57, 762

10 - HAUFFE K. et WAGNER — Z. Elektrochem. 1938, 44, 172

11 - SCHWAB G.M. — Angew. Chemie 1963, 2, 59

12 - FRICKE R. — Angew. Chemie 1938, 51, 863
Naturwiss 1943, 31, 469
Festkr J.A. Hedvall 1948, p. 189

13 - TEICHNER S.J., JUILLET F., ARGHIROPOULOS B.
Bull. Soc. Chim. France 1959, 1491

14 - ARGHIROPOULOS B., ELSTON J., JUILLET F. et TEICHNER S.J.
C.R. 1959, 249, 2549

15 - ARGHIROPOULOS B., ELSTON J., HILAIRE P., JUILLET F. et TEICHNER S.J.
Proceedings of the fourth international symposium on the Reactivity of solids. Amsterdam 1960
Reactivity of Solids 1960, De BOER ed. p. 537

16 - HILAIRE P. — Thèse, Lyon 1963

17 - HAUFFE K. — Reaktionen in und an Festen Stoffen, Springer Verlag Berlin 1955

18 - BRECKENRIDGE R.G. et HOSLER W.R.
J. Research Natl. Bur. Standards 1952, 49, 65

19 - BARKSDALE J. — "Titanium" Ronald Press Cie New-York

20 - CUER J.P. — Thèse Lyon 1960, n° 112

21 - GMELINS — Handbuch der Anorganishen Chemie 8th Ed.
Vol.41, Gmelin Institut ; Verlag Chemie Weinheim Germany 1951, p. 226

22 - TEICHNER S.J. C.R. 1953, 237, 900

23 - TROMBE F. et FOEX M. C.R. 1954, 238, 1419

24 - TAKI S. et KUNITOMI M. J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect. 1954, 57, 534

25 - HONIG J.M., CZANDERNA A.W., CLIFFORD A.F. J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 5407

26 - BILLY C. Ann. Chem. 1921, 9, 6

27 - WATSON J.H.L. Anal. Chem. 1948, 20, 576

28 - FORESTIER Communic. du Congrès de Microscopie électronique, Paris 1950

29 - BERNARD R., PERNOUX E., TEICHNER S.J. J. Chim. Phys. 1952, 49, 147

30 - EHRLICH P. Z. Elektrochem. 1939, 45, 362

31 - KOFSTAD P. et HAUFFE K. Werkstoffe u Korrosion 1956, 7, 642

32 - " " et KJÖLLESDAL H. Acta. Chem. Scand. 1958, 12, 239

33 - RUBINSTEIN A.M. et KOULIKOV C.G. Izvest. Akad. Nauk. SSSR Otdel Khim 1951, 1, 133

34 - EHRLICH P. Anorg. Chem. 1941, 53, 247

35 - ANDERSSON S., COLLEN B., KUYLENSTIERNA U. et MAGNELI A. Acta, Chem. Scand. 1957, 11, 1641

36 - LEGRAND C. U.J. et DELVILLE C.R. 1953, 236, 944

37 - BAUR W.H. Acta Cryst. 1956, 9, 515

38 - ANDERSSON S. et al. Acat. Chem. Scand. 1957, 11, 1653

39 - RAO et HONIG J.M. Trans. Faraday Soc. 1958, 54, 1069

40 - GRANT F.A. Rev. Mod. Phys. 1958, 31, 646

41 - GRAY T.J., McCAIN C.C. et MASSE M.G. J. Phys. 1959, 63, 472

42 - CRONEMEYER D.C. Phys.Rev. 1959, 113, 1222

43 - EARLE M.D. Phys. Rev. 1942, 61, 56

44 - Report of Conférence on Conduction of Electricity in Solids. Proc. Phys. Soc. LONDON 1937, 3, 49

45 - REYERSON L.H. et HÖNIG J.M. J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 3917

46 - SANDLER Y.L. J. Phys. Chem. 1954, 58, 54

47 - RUFF O. Z. Anorg. Chem. 1913, 82, 377

48 - SHUSTERIUS C. Z. Tech. Phys. 1935, 16, 640

49 - MEYER W. ibid 1935, 16, 355

50 - MEYER W. et NEDEL H. ibid 1937, 15, 538

51 - BERBERICH L.J. et BELL M.E.
J. Appl. Phys. 1940, 11, 681

52 - VERWEY E.J.W. Philips Tech. Rev. 1947, 9, 46

53 - VERWEY E.J.W. et BÜGEL R.D.
ibid 1949, 10, 231

54 - FARKAS A. O-Hydrogen, P-Hydrogen and H-Hydrogen
Cambridge Univ. Press. 1935

55 - GEBHARDT J. et HERRINGTON K.
J. Phys. Chem. 1958, 68, 120

56 - YAHIA J. Phys. Rev. 1963, 130, 5, 1711

57 - BRECKENRIDGE R.G. et HOSLER W.R.
Phys. Rev. 1953, 91, 793

58 - CZANDERNA A.W. et HONIG J.M.
J. Phys. Chem. 1959, 63, 620

59 - BUESSEM W.R. et BUTLER S.R.
Kinetics of high temperatures processes
KINGERY Ed., M.I.T., 1958, 13

60 - FÖRLAND K., BUESSEM W., FÖRLAND T., MARSHALL P.
U.S.A. Signal corps contract DA 31039 SC
71 190 (4 Report April 1, 1957)

61 - KOFSTAD P. J. Phys. Chem. Solids 1962, 23, 1579

62 - COUFOVA P. et AREND H. Czechosl. J. Phys. 1961, 2, 848

63 - FREDERISKE H.P.R. J. Appl. Phys. 1961, 32, 10

64 - HURLEN T. Act. Chem. Scand. 1959, 13, 365

65 - CROMER D.T. et HERRINGTON K.
J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 4708

66 - ASSAYAG P. C.R. 1955, 240, 1212

67 - RUDOLF J. Z. Naturforsh 1959, 14 a, 727

68 - YAHIA J. Bull. Am. Phys. Soc. 1962, 1, 221

69 - KOFSTAD P. Z. Elektroch. Soc. 1962, 9, 109

70 - SAZONOVA I.S. et al Kinetica i Kataliz 1962, 3, 5, 751

71 - AIGUEPERSE J. Thèse Lyon 1961, n° 123

72 - SAMAHA E. Thèse Lyon, 1963, n° 301

73 - COUE J. Thèse Lyon 1963, n° 149

74 - MARCELLINI R. Thèse Lyon 1959

75 - RUE P. Thèse Lyon 1963, n° 147

76 - JUILLET F. Thèse Lyon 1961, n° 170

77 - KATZ M. Adv. in Catalysis Vol. V p. 177

78 - DIXON J.K. et LONGFIELD J.E.
Catalysis Vol. VII p. 303

79 - WINTER E.R.S. J. Chem. Soc. 1955 2726

80 - RANC R. Thèse Lyon 1963, n° 303

81 - LAIDLER K.J. Catalysis Vol. I p. 75

82 - STONE F.S. et BARRY T.I. Proc. Roy. Soc. 1960, 255, 124

83 - MORRISON S.R. Adv. in Catalysis Vol. VII p. 259

84 - HALSEY G.D. J. Phys. Chem. 1963, 67, 2038

85 - HALSEY G.D. J. Phys. Chem. 1949, 17, 758

86 - REES A.L.G. Chemistry of the Defect Solid State
Wiley N.Y. 1954

87 - KINGERY W.D. Ceramic Fabrication Processes
Kingery Ed. 1958 p. 55

88 - WHEELER A. Catalysis Vol. II p. 105

89 - SATTERFIELD C.N. et SHERWOOD T.K.
The role of Diffusion in Catalysis
Addison Wesley publishing Company 1963

90 - JUILLET F., LONG J., TEICHNER S.J.
à paraître.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE

Elaboration du bioxyde de titane en particules spériques homodispersées 5

Chapitre 1
Techniques expérimentales

I - Purification du tétrachlorure de titane 7
II - Réacteur à flamme
A - Généralités..... 8
B - Réacteur 10

Chapitre 2
Etude de la formation du bioxyde de titane dans le réacteur à flamme

I - Texture 17
A - Influence de la concentration en chlorure sur la taille des particules..... 23
B - Influence de la température de la flamme sur la granulométrie du solide 24

II - Structure des particules d'oxyde de titane 28
III - Pureté - Densité - Teneur en matières volatiles . 32
IV - Utilisation du réacteur à flamme avec un réactif solide..... 33
A - Conditions expérimentales 34
B - Résultats 34

DEUXIEME PARTIE

Chapitre 1
Travaux antérieurs relatifs aux propriétés du bioxyde de titane 39

Chapitre 2
Appareillages et techniques expérimentales

I - Balance McBain 47
II - Mesure des conductivités électriques 49

Chapitre 3
Etude des défauts de structure de l'anatase préparée dans le chalumeau 51

I - Etude thermogravimétrique
A - Anatase pulvérulente..... 52
B - Comprimés d'anatase 52

II - Conductivité électrique
A - Mesure du pouvoir thermo-électrique 56
B - Variation avec la température de la conductivité de l'anatase 58
a - chauffage jusqu'à 900° C 59
b - chauffage jusqu'à 500° C 62

C - Influence de l'état de division des échantillons 65
a - comprimés 66
b - poudres 68

D - Variations de la conductivité et du P.T.E. avec la pression d'oxygène 68
E - Conclusions 69

Chapitre 4
Etude de l'activité catalytique de l'anatase dans la réaction $CO + \frac{1}{2} O_2$ 71

I - Généralités 71
II - Conditions expérimentales 73
III - Méthodes d'étude 74
IV - Etude cinétique de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone en présence d'anatase 76
A - Anatase pulvérulente 76
B - Comprimés d'anatase 87
C - Interprétation des résultats 95

V - Evolution des propriétés électriques de l'anatase au cours de la réaction $CO + 1/2\ O_2$ 97
A - Echantillons pulvérulents 97
B - Echantillons comprimés 100
C - Interprétation des résultats 102
a - Echantillons chauffés sous vide à 500° C 102
b - Echantillons réoxydés 106

VI - Autoinhibition par le gaz carbonique et mécanisme de la réaction 107

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES 113

BIBLIOGRAPHIE 117

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

LES CHALUMEAUX A PLASMAS ET LEUR UTILISATION

Vu :

Les membres du Jury

MM. M. PRETTRE
S. TEICHNER
Ch. EYRAUD

Vu et approuvé
Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer
Lyon, le 31 mars ~~avril~~ 1964

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS